

Die ringschließende Olefinmetathese in der Synthese hochfunktionalisierter Dihydropyrane

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund

vorgelegt von
Holger Wildemann
aus Lünen

Dortmund 2002

Referent: PD Dr. B. Schmidt

Korreferent: Prof. Dr. A. Fürstner

Tag der mündlichen Prüfung: 10.04.02

Auszüge aus dieser Arbeit wurden veröffentlicht:

- [1] Schmidt, B.; Wildemann, H. *Synlett* **1999**, 1591-1593.
- [2] Schmidt, B.; Wildemann, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 2916-2925.
- [3] Schmidt, B.; Wildemann, H. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5817-5822.
- [4] Schmidt, B.; Wildemann, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3145-3163.
- [5] Schmidt, B.; Costisella, B.; Roggenbuck, R.; Westhus, M.; Wildemann, H.; Eilbracht, P. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7658-7665.
- [6] Schmidt, B.; Wildemann, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, zur Veröffentlichung eingereicht.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn PD Dr. B. Schmidt in der Zeit von Juli 1999 bis Januar 2002 am Lehrstuhl Organische Chemie I der Universität Dortmund angefertigt.

Mein herzlicher Dank gilt PD Dr. B. Schmidt, für die Vergabe der interessanten und herausfordernden Aufgabenstellung, die große Freiheit bei der Durchführung der Arbeit, sowie für zahlreiche Anregungen und kritische Diskussionen.

Prof. Dr. A. Fürstner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Bei Frau S. Vogt, Frau S. Schnoor, Frau M. Terbeck und Frau M. Hanstein bedanke ich mich herzlich für die Darstellung von Ausgangsverbindungen.

Für die experimentelle Unterstützung im Rahmen seines Forschungspraktikums bedanke ich mich bei Herrn J. Fischer.

Für die Ausführung der analytischen und spektroskopischen Arbeiten danke ich desweiteren den Mitarbeitern der Gemeinsamen Einrichtungen und der Organischen Chemie der Universität Dortmund, insbesondere Frau A. Bokelmann, Frau A. Danzmann, Herrn D. Köpke, Herrn M. Hüffner und Herrn PD Dr. B. Costisella.

Nicht zuletzt möchte ich allen Kollegen und Kolleginnen im Arbeitskreis und im Fachbereich danken, die auf vielfältige Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit und zu einem angenehmen Arbeitsklima beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt Frau P. Köhling, Herrn Dr. R. Roggenbuck, Herrn Dr. A. Schmidt, Herrn A. Schmidt, Herrn F. Koc, Herrn M. Pohler, und Herrn K. Müller.

Für Motivation und sehr guten Ratschlägen bedanke ich mich bei Herrn Dr. L. Bärfaker, Herrn Dr. C. Hollmann und Herrn Dr. C. Kranemann.

Desweiteren möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich durch meine Promotion begleitet haben, und/oder diese so angenehm wie möglich gemacht haben (Petra K., Rudi, Kai, Hörnchen, meinem Nachbarn Ekki, Steffi, Yvonne, Mirko, Ralf, Nicole, Rene, Lars R., Uschi, Simone, Lars J., Öрни, Christoph, Gabi und Michael).

Besonderer Dank gebührt natürlich meinen Eltern und meinem Bruder, ohne deren Verständnis und Unterstützung diese Arbeit niemals möglich gewesen wäre.

Meinen Eltern

Abkürzungen und Symbole

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
APT	<i>Attached Proton Test</i> (NMR)
BAL	Benzaldehyd-Lyase
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett (NMR)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DPA	Diisopropylamin
dr	Diastereomerenverhältnis
EA	Evans-Auxiliar
ee	Enantiomerenüberschuß (<i>enantiomeric excess</i>)
<i>equ.</i>	Äquivalent
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt (GC-MS)
FT	Fourier-Transformation
GC	Gaschromatographie
hfc	Heptafluoropropylhydroxymethylen-(+)-camphorat
HPP	2-Hydroxy-1-phenylpropanon
ⁱ Pr	Isopropyl
IR	Infrarot (-Spektroskopie)
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
Kat.	Katalysator
LDA	Lithiumdiisopropylamid
m	Multipllett (NMR), <i>medium</i> (IR)
M ⁺	Molpeak (MS)
mCPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure

Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NaH	Natriumhydrid
NaHMDS	Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid
NMO	<i>N</i> -Methyl-morpholin- <i>N</i> -oxid
NMR	Kernspinresonanz (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>
OA	Oppolzer-Auxiliar
PDC	Pyridiniumdichromat
Ph	Phenyl
PivCl	Pivalinsäurechlorid
PTSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett (NMR)
rac	racemisch
RCM	Ringschlußmetathese (<i>Ring Closing Metathesis</i>)
ROM	Ringöffnungsmetathese (<i>Ring Opening Metathesis</i>)
ROMP	Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (<i>Ring Opening Metathesis Polymerisation</i>)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR), <i>strong</i> (IR)
<i>t</i>	tertiär
t	Triplett (NMR)
Tab.	Tabelle
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBDMS	<i>t</i> -Butyldimethylsilyl
ThDP	Thiamin-Diphosphat
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TPAP	Tetra- <i>n</i> -propylammonium-perruthenat (VII)
V	Versuch
w	<i>weak</i> (IR)
X _c	chirales Auxiliar

α_D	optischer Drehwert
d	chemische Verschiebung (NMR)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR)

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....	1
2	THEORETISCHER TEIL.....	9
2.1	Regioselektive Ringschlußmetathesen.....	9
2.1.1	Einleitung.....	9
2.1.2	Synthese von Ringschlußmetathesevorläufern.....	11
2.1.3	Untersuchungen zur Effizienz der Ringschlußmetathese.....	14
2.1.4	Regioselektive zweifache Ringschlußmetathesen.....	17
2.2	Diastereoselektive Ringschlußmetathesen.....	22
2.2.1	Einleitung.....	22
2.2.2	Synthese von Divinylcarbinolen.....	24
2.2.3	Diastereoselektive Ringschlußmetathesen.....	26
2.2.4	Diastereoselektive zweifache Ringschlußmetathesen.....	29
2.3	Kombination von Ringschlußmetathese und Hydroformylierung.....	32
2.3.1	Einleitung.....	32
2.3.2	Synthese von Hydroformylierungsvorläufern.....	35
2.3.3	Synthese spirocyclischer γ -Butyrolactone.....	37
2.4	Synthesen von Dihydropyranen ausgehend von α-Hydroxy-Ketonen.....	40
2.4.1	Einleitung.....	40
2.4.2	Synthese von Ringschlußmetathesevorläufern.....	41
2.4.3	Synthese hochfunktionalisierter Dihydropyrane.....	43
2.5	Stereoselektive Synthesen mittels chiraler Auxiliare.....	45
2.5.1	Einleitung.....	45
2.5.2	Synthese chiraler Auxiliare.....	49
2.5.3	Synthese der Carbonsäuren.....	50
2.5.4	N-Acylierung chiraler Auxiliare.....	51

2.5.5	Stereoselektive Alkylierungen.....	53
2.5.6	Synthese von Dihydropyranen mit acylierten Auxiliaren.....	56
2.5.7	Versuche zur stereoselektiven Synthese von Pseudomonasäuren.....	59
2.5.8	Entwicklung einer neuen Abspaltungsmethode chiraler Auxiliare.....	61
2.5.9	Ringschlußmetathesen von Carbinolen.....	66
3	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	69
4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	76
4.1	Allgemeine Hinweise.....	76
4.2	Chromatographische Methoden.....	76
4.3	Spektroskopische Methoden.....	76
4.4	Ausgangsmaterialien.....	77
4.5	Allgemeine Hinweise zur Auswertung von ^1H - und ^{13}C -Spektren.....	78
4.6	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV).....	78
4.7	Synthesevorschriften der Versuche 1 bis 39 (Kapitel 2.1).....	84
4.8	Synthesevorschriften der Versuche 40 bis 60 (Kapitel 2.2).....	117
4.9	Synthesevorschriften der Versuche 61 bis 72 (Kapitel 2.3).....	139
4.10	Synthesevorschriften der Versuche 73 bis 82 (Kapitel 2.4).....	149
4.11	Synthesevorschriften der Versuche 83 bis 160 (Kapitel 2.5).....	158
5	Literaturverzeichnis.....	223

1 Einleitung und Problemstellung

Hochfunktionalisierte Oxacyclen spielen in vielen Gebieten der synthetischen organischen Chemie eine wichtige Rolle, da sie in vielen Naturstoffen mit bemerkenswerten physiologischen Eigenschaften als Substrukturen vorkommen. Deshalb werden *C*-Aryl-Glycoside, Acetogenine und Polyetherionophore in Bezug auf ihre strukturellen Eigenschaften im folgenden näher betrachtet.

So zeigen zum Beispiel *C*-Glycoside antibiotische^{1a-c)}, antitumor-^{2a-c)} und cardiotonische³⁾ Eigenschaften. Dabei ist die biologische Aktivität von *C*-Glycosiden darauf zurückzuführen, daß sie Glycoside imitieren, und somit Enzyme inhibieren können, welche normalerweise Glycoside umsetzen können (Glycosidase und Glycosyltransferase).

C-Aryl-Glycoside, welche von Mikroorganismen produziert werden, klassifiziert man generell als „*C*-Aryl-Glycosid-Antibiotika“ (Abb. 1).

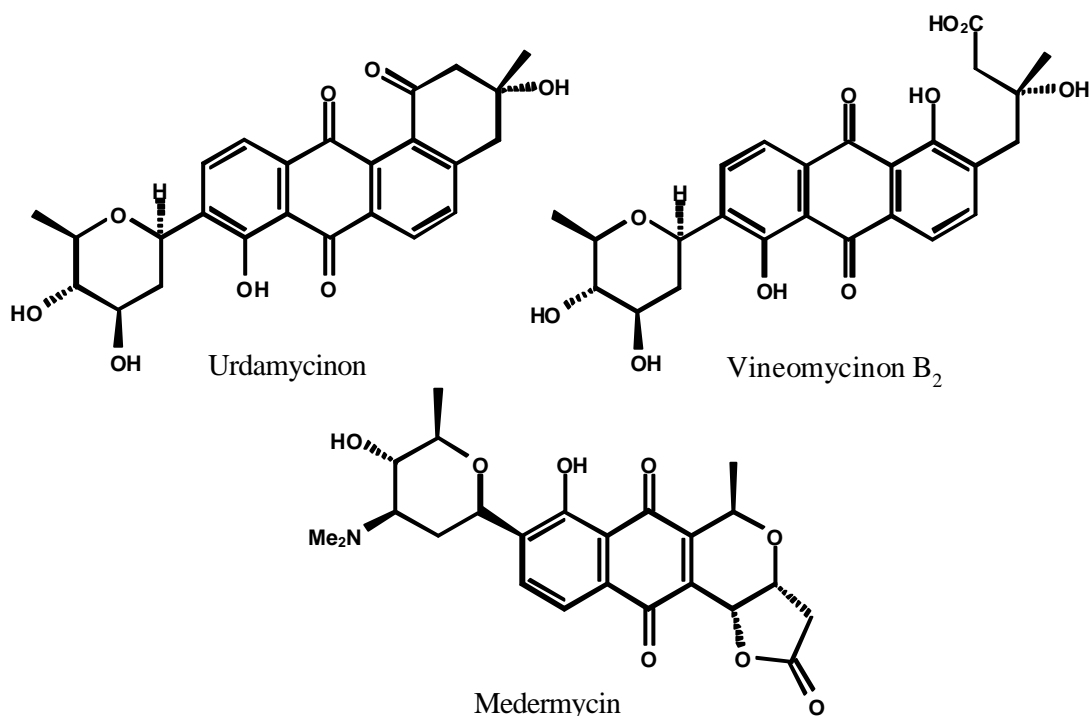


Abb. 1: Ausgewählte Strukturen einiger *C*-Aryl-Glycosid-Antibiotika

Gemeinsame Strukturmerkmale dieser Verbindungen sind vergleichsweise große aromatische Substituenten, welche direkt mit einem desoxygenierten Zuckerderivat verbunden sind.

Acetogenine⁴⁾ aus diversen *Annona species* sind langkettige Fettsäurederivate mit einigen interessanten und potenten biologischen Eigenschaften, wie zum Beispiel antibakteriellen, anti-Malaria- und *in vivo* antitumor-Effekten.^{5a-e)}

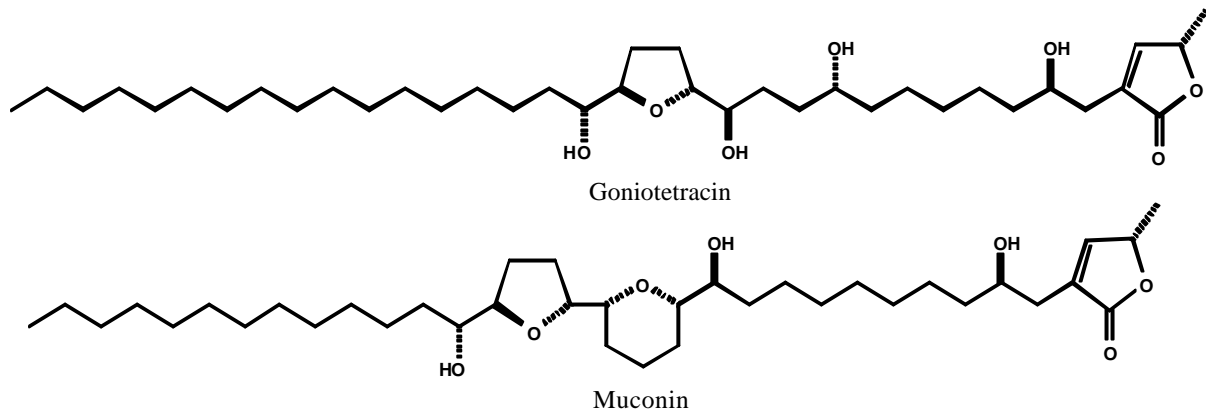


Abb. 2: Die Acetogenine Goniotetracin und Muconin

Desweiteren könnte es mit Acetogeninen gelingen, Resistenzprobleme (z.B. MDR) bei Tumoren oder Pestizid-resistenten Insekten aufzuheben.^{6a-d} Strukturmerkmale sind Tetrahydrofurane oder -pyrane, welche oft über eine C-C-Bindung miteinander verknüpft sind (Abb. 2).

Polyetherantibiotika sind spektakuläre Beispiele für Naturstoffe mit hoher struktureller Komplexität und interessanten antibiotischen Aktivitäten.⁷⁾

Charakteristische Strukturmerkmale von Polyetherantibiotika sind in der Regel eine große Anzahl von cyclischen Ethern, terminale Carbonsäuren und manchmal auch eine komplexe Anordnung von Spiroacetalen (Abb. 3).⁸⁾

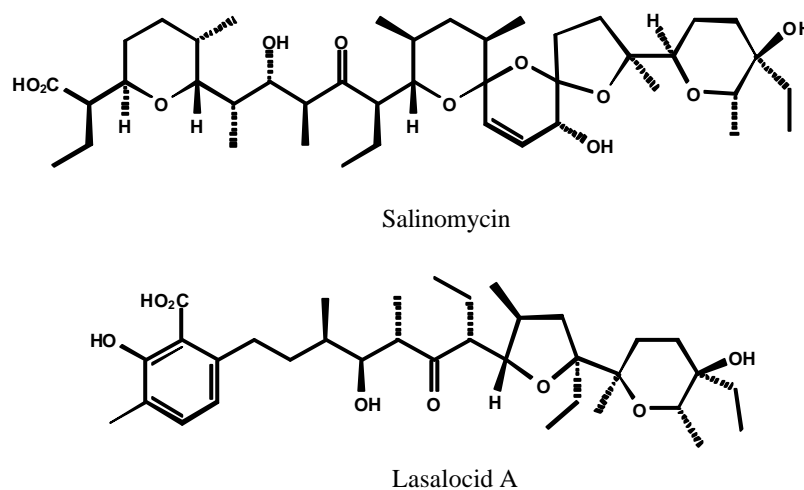


Abb. 3: Die Polyetherantibiotika Salinomycin und Lasalocid A

Eine ihrer interessantesten Eigenschaften ist die Fähigkeit, Komplexe mit ein- oder zweiwertigen Metallionen zu bilden, welche die Basis ihrer antibiotischen Aktivität darstellt.⁹⁾ Dieses erklärt den oft zur Klassifizierung genutzten Begriff „Polyetherionophore“. Das Hauptanwendungsgebiet von Polyetherantibiotika ist die Veterinärmedizin, wo sie gegen bestimmte Krankheiten und als Wachstumsmittel für wiederkäuende Tiere eingesetzt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß funktionalisierte Tetrahydropyrane in vielen Gebieten der synthetischen organischen Chemie vertreten sind.

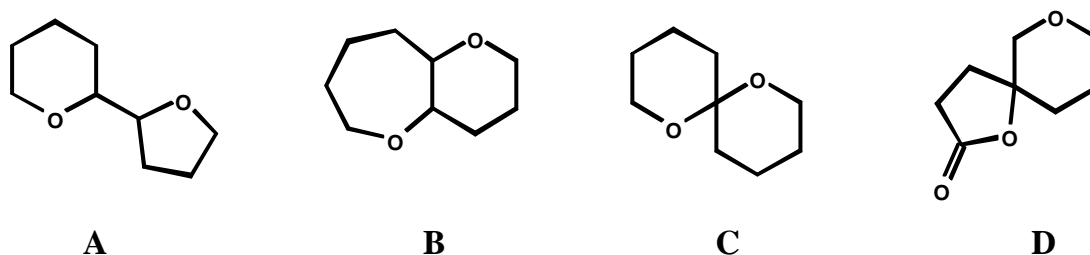


Abb. 4: Einige häufig vorkommende Verknüpfungsmuster von Sauerstoffheterocyclen

Wie bereits gezeigt, kommen Tetrahydropyransubstrukturen in vielen Naturstoffen mit bemerkenswerten physiologischen Eigenschaften vor. Eine Vielzahl dieser Naturstoffe weisen Strukturmuster auf, bei denen zwei oder mehrere Sauerstoffheterocyclen in verschiedener Weise miteinander verknüpft sind (Abb. 4). So sind zum Beispiel in den Acetogeninen sehr häufig Tetrahydropyrane über eine C-C-Bindung verknüpft (**A**), wohingegen marine Neurotoxine (Brevetoxine oder Ciguatoxine) komplexe Anordnungen von trans-verknüpften sechs- und siebengliedrigen Oxacyclen aufweisen (**B**).¹⁰⁾ Spiroacetale sind häufig anzutreffende Fragmente in den Polyetherionophoren (**C**) und spirocyclische Lactone sind nicht nur in der Natur weit verbreitet, sondern spielen auch eine große Rolle als synthetische Zwischenprodukte (**D**), so zum Beispiel bei der Totalsynthese des Antitumorantibiotikums Aranorosin.¹¹⁾

In der organischen Synthesechemie können Di- und Tetrahydropyrane aus Kohlenhydraten oder *de novo*, das heißt aus Ausgangsmaterialien, die keine Kohlenhydrate sind, dargestellt werden.

Die bekannteste Methode, um aus Kohlenhydraten Dihydropyrane zu synthetisieren, ist die Eliminierung bzw. reduktive Eliminierung von Zuckern (Abb. 5).^{12a-d)} Bei einer neueren Methode dienen α -halogenierte Glycoside als Vorläufer und niedervalente Titanverbindungen als Reduktionsmittel.¹³⁾

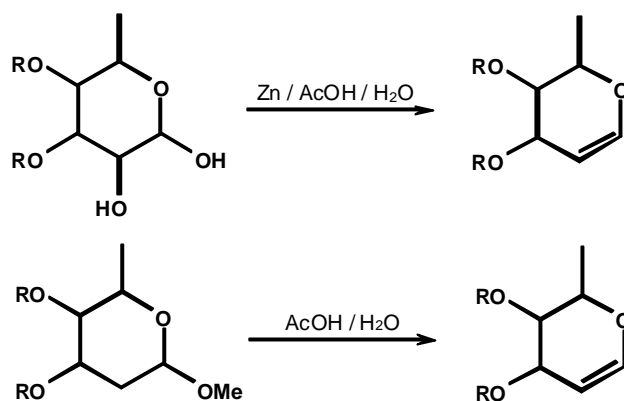


Abb. 5: Synthese von Dihydropyranen durch Eliminierung bzw. reduktive Eliminierung

Zu der wohl am häufigsten verwendeten *de novo* Synthese zählt die Lewis-Säure-katalysierte Dien - Aldehyd - Cyclokondensation (Lewis - Acid - Catalyzed - Diene - Aldehyde - Cyclocondensation, LACDAC), welche einen schnellen Zugang zu Dihydropyronen liefert, die sich leicht zu Dihydropyranen reduzieren lassen (Abb. 6).¹⁴⁾

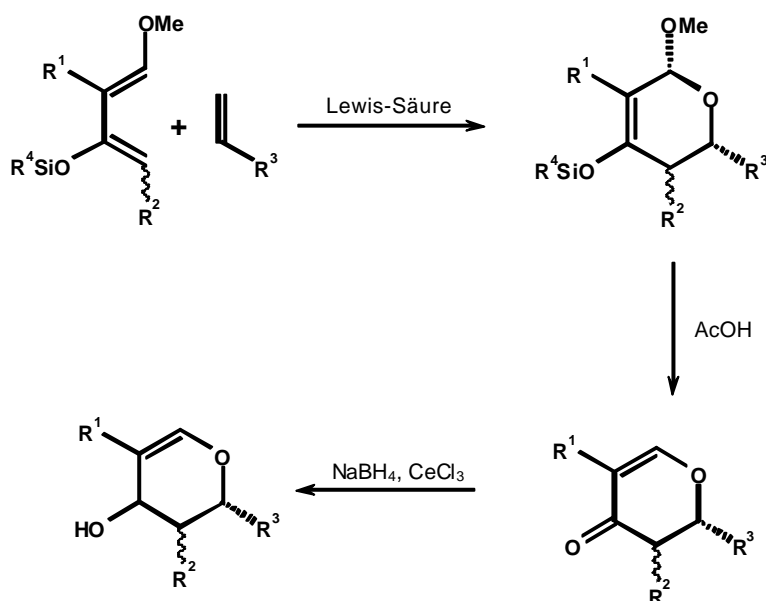


Abb. 6: Synthese von Dihydropyranen durch die LACDAC-Reaktion

Einen anderen Ansatz für eine *de novo* Synthese stellt eine metallkatalysierte C-C-Verknüpfungsreaktion dar. Seit der Entwicklung von auf Molybdän (Schrock)¹⁵⁾ und Ruthenium (Grubbs)^{16a-e)} basierenden homogenen Katalysatoren hat sich die Ringschluß-Olefinmetathese (Ring Closing Metathesis, RCM) als ein sehr effizientes Synthesewerkzeug für den Aufbau von Cycloalkenen bewährt (Abb. 7).

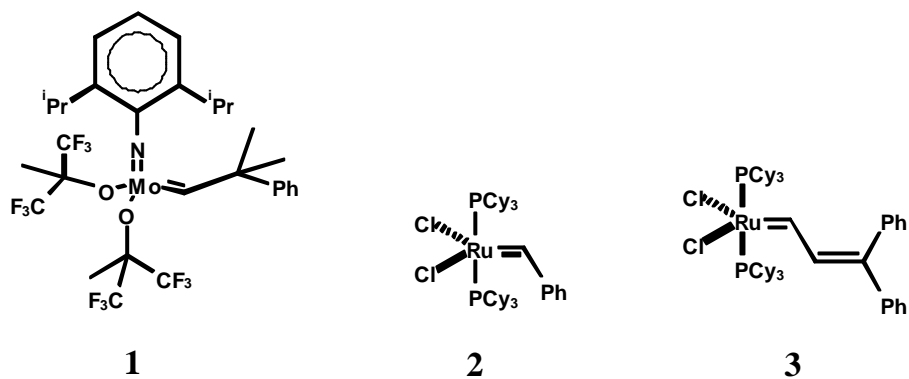


Abb. 7: Klassische homogene Metathese-Katalysatoren

Der Mo-Katalysator **1** toleriert eine Vielzahl von funktionellen Gruppen^{17a-d)} und hochsubstituierte Doppelbindungen können problemlos aufgebaut werden. Ein Nachteil ist allerdings seine Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit und er toleriert weder primäre noch sekundäre Alkohole, Aldehyde oder Carbonsäuren.

Die Rutheniumkatalysatoren **2** und **3** besitzen gegenüber polaren funktionellen Gruppen eine hohe Kompatibilität¹⁸⁾ und tolerieren Luft und Feuchtigkeit.¹⁹⁾ Im Vergleich zu dem Mo-Katalysator **1** sind sie weniger reaktiv, hochsubstituierte Doppelbindungen können nicht aufgebaut werden und die Reaktionsgeschwindigkeit ist verlangsamt.²⁰⁾

Bei der Ringschluß-Olefinmetathese entsteht aus einem Dien ein Cycloalken. Prinzipiell handelt es sich bei dieser Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion, doch wird durch die Freisetzung des Ethylens das Gleichgewicht zugunsten der Produkte verschoben (Abb. 8).



Abb. 8: Ringschluß-Olefinmetathese

Mittels der ringschließenden Olefinmetathese lassen sich Carbo- und Heterocyclen mit fünf bis sieben Ringgliedern in sehr guten Ausbeuten schließen. Erst wenn bei Cyclen mit mehr als sieben Ringgliedern die Cyclisierung durch eine konformative Präorganisation erleichtert wird, steigen die Ausbeuten auch hier in sehr gute Bereiche.²¹⁾

Die Ringschlußmetathese verläuft nach dem allgemein anerkannten Chauvin-Mechanismus (Abb. 9).²²⁾

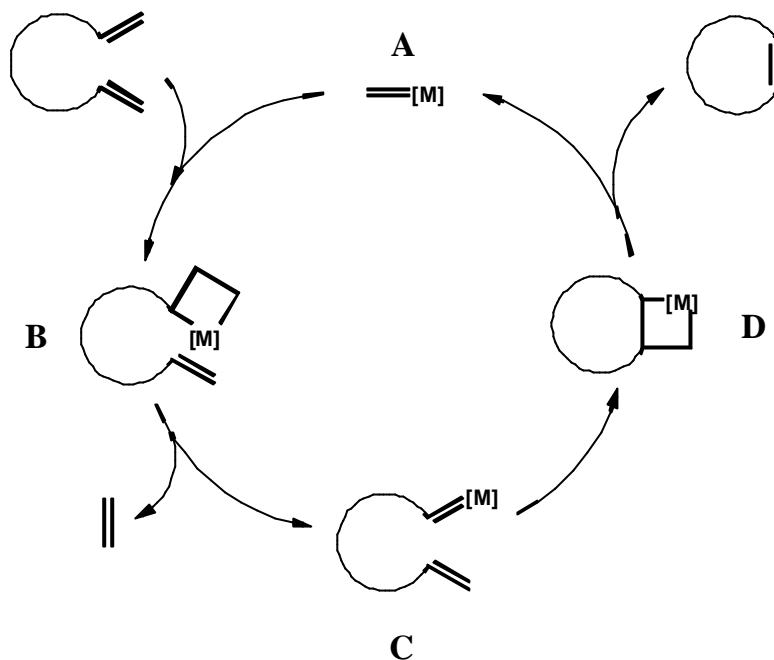


Abb. 9: Katalysezyclus der Ringschluß-Olefinmetathese

Das Metallcarben **A** als katalytisch aktive Spezies reagiert unter formaler [2+2]-Cycloaddition mit einer der beiden terminalen Alkeneinheiten zu dem Metallacyclobutan **B**. Dieses setzt unter [2+2]-Cycloreversion Ethylen frei. Das Metallcarben **C** reagiert nun in einer intramolekularen [2+2]-Cycloaddition zu dem Metallacyclobutan **D**, welches unter Freisetzung der aktiven Spezies **A**, das gewünschte Cycloalken bildet.

Da die Darstellung des Rutheniumkatalysators **2** die Isolierung von Phenyldiazomethan als Ligandenvorläufer beinhaltet, sind die Rutheniumkatalysatoren **2** und **3** Ausgangspunkt einer breit angelegten Katalysatorweiterentwicklung geworden, wobei schwerpunktmäßig an einfachen Synthesewegen für Komplexe dieses Typs geforscht wurde.

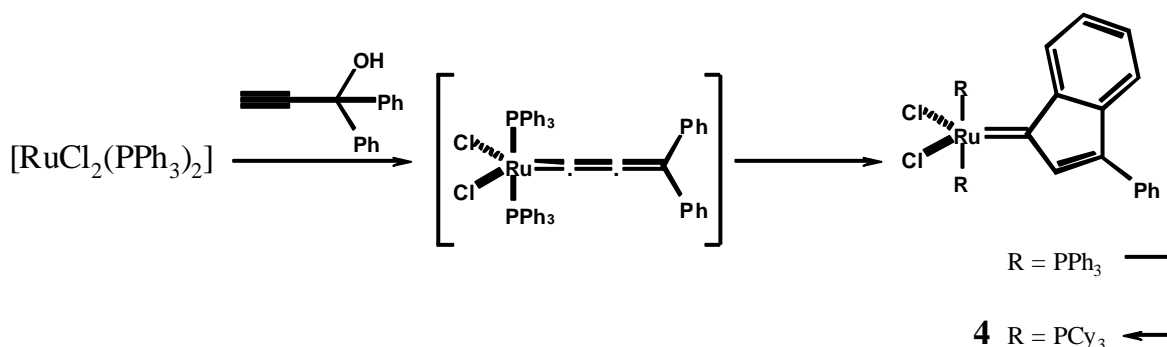


Abb. 10: Synthese des Rutheniumkatalysators **4**

Von Fürstner und Hill wurde eine einfache Synthese zur Darstellung des Rutheniumcarbens **4** beschrieben.^{23a,b)}, wobei der primär gebildete Allenylidenkomplex sich zum katalytisch aktiven Phenylidenylidenkomplex **4** umlagert (Abb. 10).

Im folgenden soll die Retrosynthese eines hochfunktionalisierten Dihydropyrans mittels Ringschlußmetathese genauer betrachtet werden.

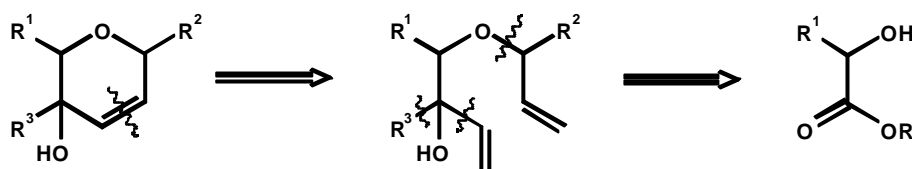


Abb. 11: Retrosynthetische Vorüberlegung

Der erste retrosynthetische Schritt führt zu einem Diensystem, wobei die Funktionalisierung des sekundären Alkohols mit einem Elektrophil leicht erreicht werden kann. Um den tertiären Alkohol aufzubauen, würden sich Grignardreaktionen an Esterfunktionen eignen. Somit führt dieses im zweiten retrosynthetischen Schritt zu α -Hydroxycarbonsäureestern (Abb. 11). Betrachtet man die Reste R der Abb. 11 genauer, so fällt auf, daß der Schritt der Ringschlußmetathese nicht trivial ist, wobei zwei Fälle hervorgehoben werden sollen.

Enthält zum Beispiel der Rest R^1 ein terminal-ungesättigtes Olefin, so enthält die Verbindung insgesamt drei terminale Doppelbindungen, und der Prozeß der Ringschlußmetathese kann prinzipiell regioselektiv verlaufen.

Ähnlich verhält es sich mit den verbleibenden Resten. Wäre der Rest R^3 eine Vinylgruppe, so würde die Verbindung zwei diastereotopie Vinylgruppen enthalten und der Prozeß der Ringschlußmetathese könnte in diesem Fall diastereoselektiv verlaufen (Abb. 12).

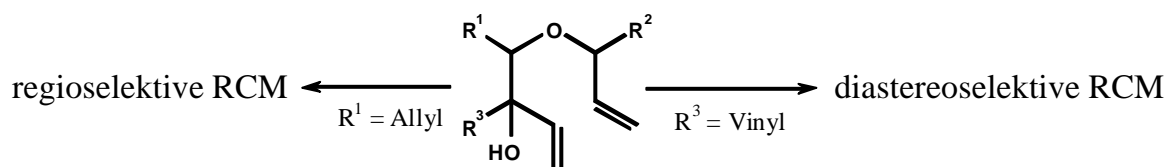


Abb. 12: regio- und diastereoselektive Ringschlußmetathesen

Ziel dieser Arbeit ist es, regio- und diastereoselektive Ringschlußmetathesen näher zu untersuchen, und zu zeigen, ob eine Beeinflussung sowohl der Regio-, als auch der Diastereoselektivität möglich ist, welches zum Beispiel durch 1,2-Stereoiduktion erreicht werden könnte. Desweiteren soll untersucht werden, ob das hier präsentierte retrosynthetische Konzept nicht nur auf α -Hydroxycarbonsäureester beschränkt ist. Hierzu würden sich zum

Beispiel α -Hydroxy-Ketone anbieten. Ein allgemeiner Zugang zu enantiomeren- und diastereomerenreinen α -Hydroxy-Carboonyverbindungen könnte über diastereoselektive Alkylierung unter Ausnutzung chiraler Auxiliare geschaffen werden.

2 Theoretischer Teil

2.1 Regioselektive Ringschlußmetathesen

2.1.1 Einleitung

Tetrahydropyrane und Tetrahydrofurane, welche über eine C-C-Bindung verknüpft sind, oder trans-verknüpfte sechs- und siebengliedrige Oxacyclen (**A**), sollten sich prinzipiell über eine zweifache Ringschlußmetathese aufbauen lassen. Der erste retrosynthetische Schritt führt somit zu Tetraen-Systemen (**B**). Die Allyloxyfunktionen dieser Tetraene können durch einfache O-Allylierung von sekundären, bzw. tertiären Alkoholen synthetisiert werden (**C**). Den Diolen liegen jeweils 1,2-difunktionalisierte Verbindungen zugrunde, daher sollten sich hier α -Hydroxycarbonsäuren vorteilhaft als Ausgangsverbindungen einsetzen lassen (**D**), wobei eine Grundvoraussetzung die Einführung eines Alkenylsubstituenten in der α -Position der Hydroxycarbonsäure ist. Die Esterfunktion kann dann in einer Eintopfsequenz mit DIBAL-H/Vinylgrignard zu einem Alkenol ausgearbeitet werden, welches bereits für ähnliche Systeme erfolgreich umgesetzt werden konnte.²⁴⁾ (Abb. 13 verdeutlicht die retrosynthetischen Vorüberlegungen)

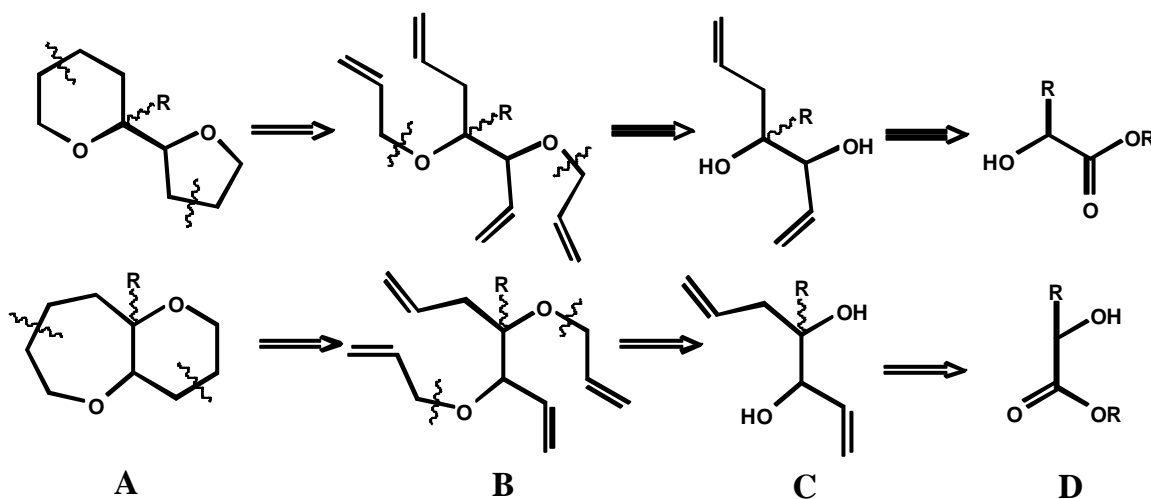


Abb. 13: Retrosynthetische Vorüberlegungen

Der Abb. 13 kann man entnehmen, daß den Strukturen **A** dieselbe α -Hydroxycarbonsäure zugrunde liegt. Daraus folgt, daß sowohl die Strukturen **C**, als auch **B** identisch sind und es sich somit bei den Strukturen **A** um Regioisomere handelt, welche aus demselben Tetraen durch zweifache Ringschlußmetathese entstehen. Betrachtet man das Tetraen genauer, so fällt

auf, daß bei einer zweifachen Ringschlußmetathese insgesamt drei Regioisomere entstehen können.

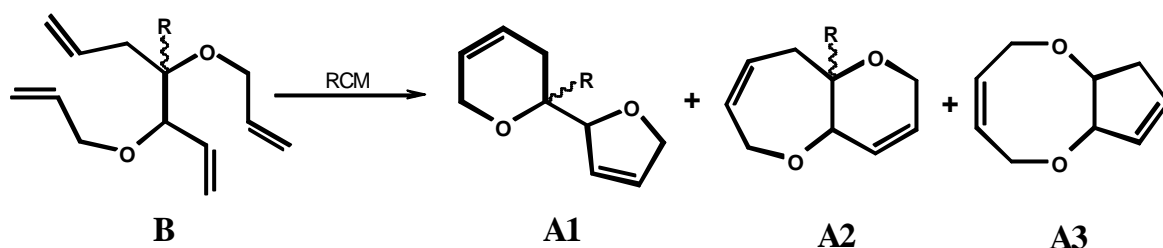


Abb. 14: Theoretisch mögliche Regioisomere des Tetraens **B**

Neben den bereits bekannten Verknüpfungsmustern **A1** und **A2**, ist ein weiteres anneliertes System **A3** denkbar, welches aus einem Cyclopenten und einem achtgliedrigen Dioxacyclus besteht (Abb. 14).

Es ist daher erstrebenswert, die Regiochemie von zweifachen Ringschlußmetathesen von Tetraenen, aber auch die Regiochemie von einfachen Ringschlußmetathesen von Trienen (den Vorläufern der Tetraene, die ebenfalls drei Regioisomere bilden können), näher zu untersuchen. Desweiteren ist es wünschenswert, den Einfluß von Substituenten auf die Regiochemie der Ringschlußmetathese näher zu untersuchen. Mit diesen retrosynthetischen Überlegungen sollte ein Zugang zu den typischen Verknüpfungsmustern der in der Einleitung erwähnten Acetogenine (**A1**) und marinen Neurotoxine (**A2**) möglich sein.

Doch zuerst soll das Problem der Einführung eines Allylrestes in der α -Position der Hydroxycarbonsäure genauer betrachtet werden. Als geeignete Reaktion erscheint eine Wittig-Umlagerung, die für eine ähnliche Reaktion schon beobachtet werden konnte (Abb. 15).²⁵⁾

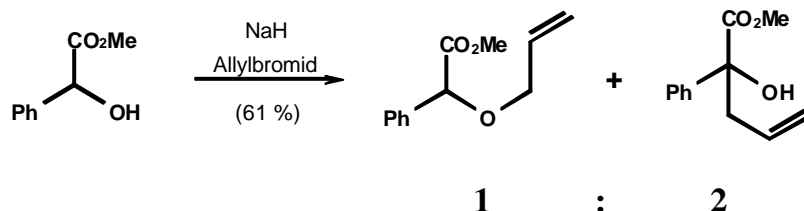


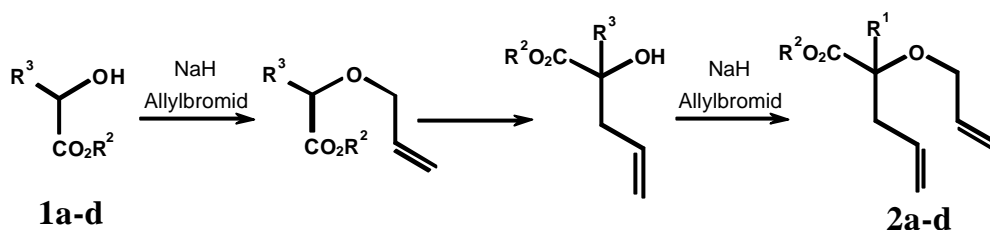
Abb. 15: Einführung eines Allylrestes in α -Position eines Esters mittels Wittig-Umlagerung

Bei der O-Allylierung eines Mandelsäureester mit NaH und Allylbromid wird als Hauptprodukt nicht die gewünschte Allyloxyverbindung, sondern das Produkt einer Wittig-Umlagerung im Verhältnis 1:2 gebildet. Es sollte also möglich sein, die Reaktion vollständig auf die Seite des Wittig-Umlagerungsprodukts zu verschieben, indem die verbleibende

Allyloxyverbindung wiederholt mit NaH und Allylbromid umgesetzt wird. Dieses hätte außerdem den Vorteil, daß der entstandene tertiäre Alkohol weiter zu einem Allyl-Homoallylether umgesetzt werden könnte.

2.1.2 Synthese von Ringschlußmetathesevorläufern

Wie bereits am Ende der Einleitung dieses Kapitels vermutet, ist es tatsächlich in einer Eintopfvariante möglich, durch eine O-Allylierung/Wittig-Umlagerung/O-Allylierungs-Sequenz funktionalisierte Allyl-Homoallylether zu synthetisieren (Tab. 1).



Tab. 1: O-Allylierung/Wittig-Umlagerung/O-Allylierungs-Sequenz

Versuch	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute (%)
V1	Ph	Me	Ph	2a (62)
V2	Me	Et	Me	2b (44)
V3	Allyl	Bu	H	2c (36)
V4	H	Bu	H	2d (49)

Der Tab. 1 ist zu entnehmen, daß sich die Sequenz auch auf andere α -Hydroxycarbonsäuren übertragen läßt. Jedoch tritt für enantiomerenreine Edukte, so zum Beispiel für den (S)-Milchsäureester **1b** eine mechanismusbedingte Racemisierung ein, so daß für alle Folgereaktionen eine Enantiomerenreinheit nicht gegeben ist. Dieses konnte durch NMR-Shift-Experimente und Drehwertmessungen ($[\alpha_D] = 0$) bestätigt werden. Desweiteren kann gezeigt werden, daß sich für den Glycolsäureester **1c** die O-Allylierung/Wittig-Umlagerungs-Sequenz sowohl einmal, als auch zweimal durchführen läßt. Somit können in Abhängigkeit von der Versuchsdurchführung die Verbindungen **2c,d** synthetisiert werden. Die Ausbeuten für die Versuche V1-4 sind gut bis mäßig, sie benötigen allerdings keinerlei Schutzgruppenchemie und können im Multi-Mol-Maßstab durchgeführt werden. Mit den so modifizierten Estern **2a-d** ist es nun möglich, neben den gewünschten Tetraenen eine Vielzahl von Metathesevorläufern zu synthetisieren. Im folgenden werden Grignardreaktionen, Eintopfsequenzen mit DIBAL-H/Vinylgrignard, Reduktionen, Oxidationen und O-Allylierungen genauer betrachtet.

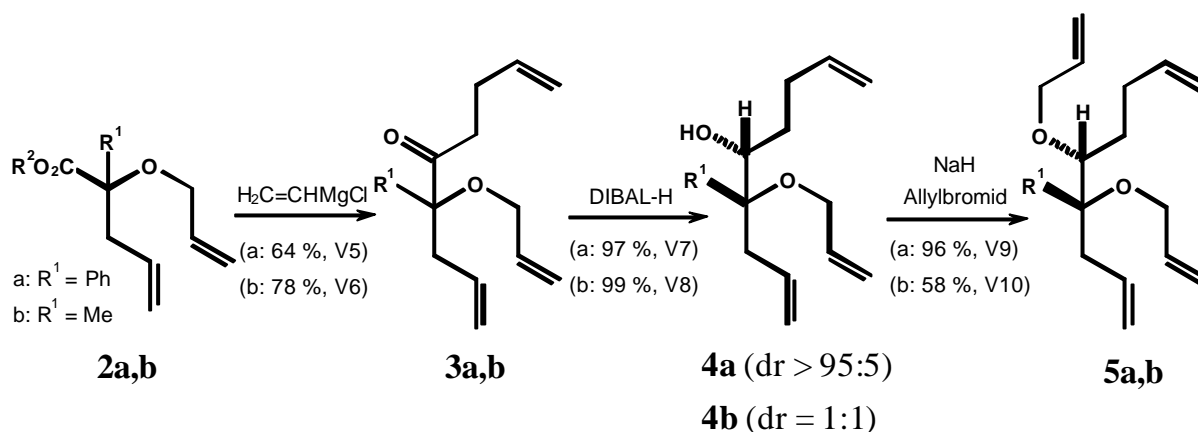


Abb. 16: Grignardreaktion, Reduktion und O-Allylierung

Bei der Zugabe eines Überschusses Vinylmagnesiumchlorid zu den Estern **2a,b** können einheitlich die 1,4-Additionsprodukte **3a,b** isoliert werden (Abb. 16). Die Produkte sind im ersten Schritt auf *in situ* gebildete α,β -ungesättigte Ketone zurückzuführen, welche dann im Sinne einer Michael-Addition zu den 1,4-Additionsprodukten reagieren. Produkte der 1,2-Addition, welche eine Konkurrenzreaktion zur 1,4-Addition darstellt, werden wegen der sterischen Abschirmung durch die Phenyl- bzw. Methylgruppe nicht beobachtet. Die Reduktion der Carbonylfunktionen der Verbindungen **3a,b** mit DIBAL-H verläuft im Falle der Verbindung **3a** mit sehr hoher Diastereoselektivität zugunsten des abgebildeten Diastereomers **4a**. Dies ist auf einen chelatisierenden Einfluß des Aluminiums zurückzuführen ("Cram's cyclisches Modell", Abb. 17)²⁶, wohingegen für **3b** aufgrund der sterisch weniger anspruchsvollen Methylgruppe keine Selektivität zu beobachten ist.

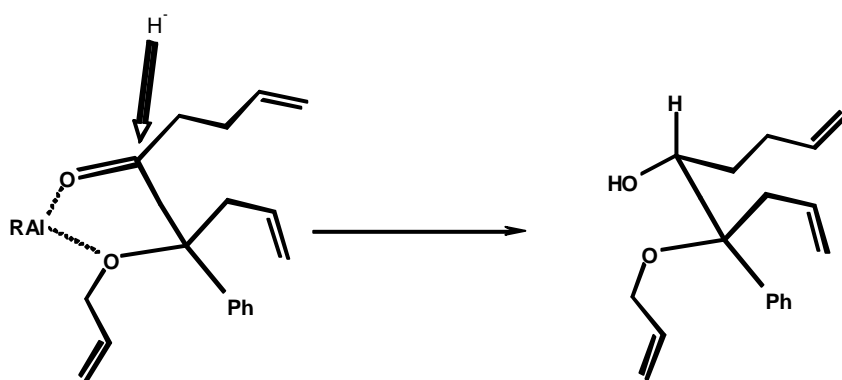


Abb. 17: Cram-Chelat-Modell für die Reduktion von **3a**

Die O-Allylierungen von **4a,b** mit NaH und Allylbromid liefern letztendlich die gewünschten Tetraene **5a,b** in sehr guten bis guten Ausbeuten.

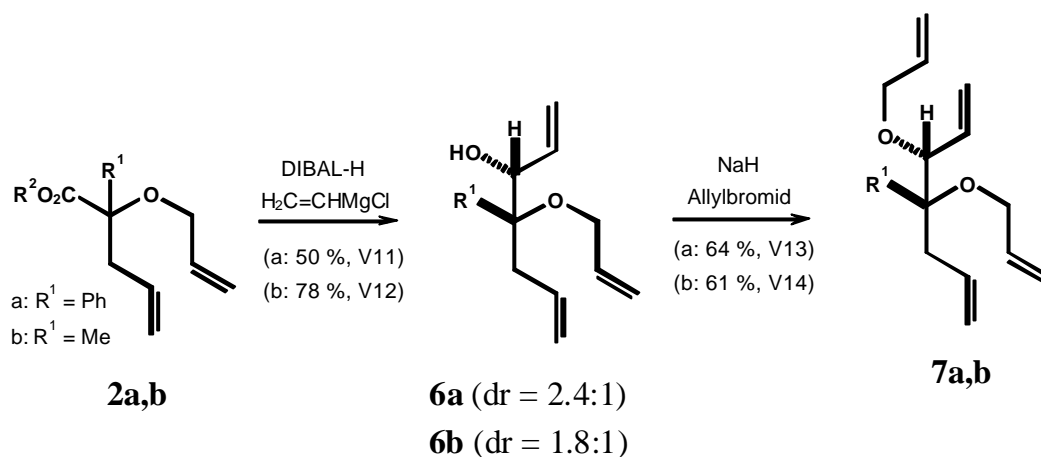


Abb. 18: Eintopfsequenz mit DIBAL-H/Vinylgrignard und O-Allylierung

Die Eintopfsequenz mit DIBAL-H/Vinylmagnesiumchlorid an den Estern **2a,b** liefert im ersten Schritt einen Aldehyd, welcher *in situ* einer Grignardreaktion mit Vinylmagnesiumchlorid unterworfen wird. Diese Reaktion ist mäßig diastereoselektiv und die gebildeten Produkte **6a,b** (abgebildet ist das Hauptdiastereomer) sind auf das Felkin-Anh-Modell zurückzuführen²⁷⁾, da hier durch den Rest R¹ eine sterische Kontrolle vorherrscht. Die anschließende Allylierung der tertiären Alkohole liefert die bereits in der Einleitung erwähnten Tetraene **7a,b** (Abb. 18).

Die Ester **2a-c** können auch direkt mit DIBAL-H zu den entsprechenden primären Alkoholen reduziert werden (Abb. 19).

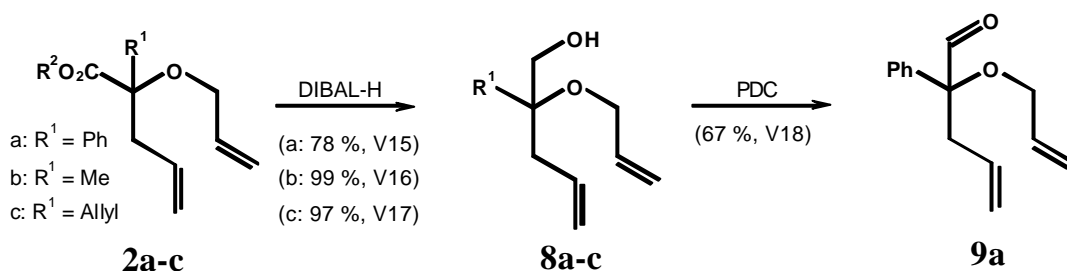


Abb. 19: Reduktion und Oxidation

Die Reduktion verläuft in allen Versuchen mit sehr guten Ausbeuten. Desweiteren wird der entstandene primäre Alkohol **8a** mit PDC zum Aldehyd **9a** oxidiert.

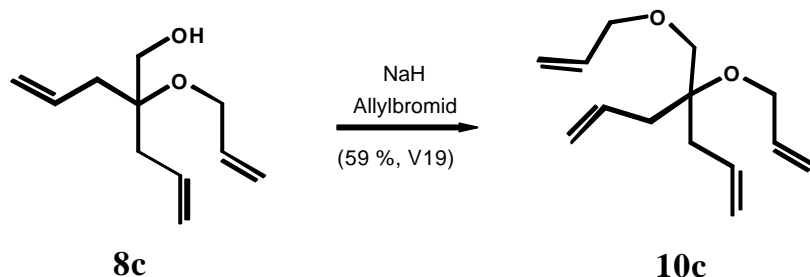


Abb. 20: Synthese eines Vorläufers für einen Spiro-Bisoxacyclus

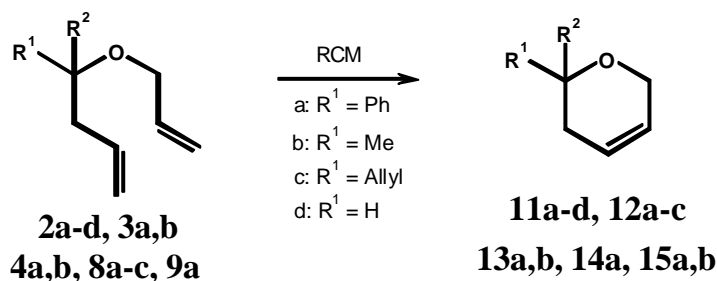
Im Falle des Alkohols **8c** ist es durch einfache O-Allylierung möglich, den Ringschlußmetathesevorläufer **10c** für einen Spiro-Bisoxacyclus zu synthetisieren (Abb. 20).

Durch die beschriebenen Sequenzen steht nun eine Reihe von Ringschlußmetathesevorläufern zur Verfügung, mit denen eine zweifache Ringschlußmetathese näher untersucht werden kann.

Doch bevor dieses geschieht, soll die synthetische Bedeutung der ringschließenden Olefinmetathese nochmals hervorgehoben werden, indem man ihre Toleranz gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen untersucht.

2.1.3 Untersuchungen zur Effizienz der Ringschlußmetathese

In diesem Kapitel wird die Toleranz der Ringschlußmetathese gegenüber Estern, primären und sekundären Alkoholen, Ketonen und Aldehyden untersucht. Im Falle der sekundären Alkohole und Ketone handelt es sich um Trien-Systeme, weshalb hier die Regioselektivität der Ringschlußmetathese genauer untersucht werden soll. Desweiteren sollen die Ruthenium-Katalysatoren **2** und **4** für ausgewählte Reaktionen vergleichend eingesetzt werden (Tab. 2).



Tab. 2: Effizienz der Ringschlußmetathese

Versuch	R ²	Edukt	Produkt	Kat. 2 (mol%) ^a Ausbeute (%)	Kat. 4 (mol%) ^b Ausbeute (%)
V20a,b	-COOMe	2a	11a	3 (90)	3 (98)
V21a,b	-COOEt	2b	11b	3 (95)	4 (87)
V22a,b	-COOBu	2c	11c	3 (72)	4 (96)
V23	-COOBu	2d	11d	3 (65)	---
V24	-CH ₂ OH	8a	12a	3 (86)	---
V25	-CH ₂ OH	8b	12b	3 (93)	---
V26	-CH ₂ OH	8c	12c	3 (66)	---
V27	-C(O)(CH ₂) ₂ CH=CH ₂	3a	13a	10 (74)	---
V28	-C(O)(CH ₂) ₂ CH=CH ₂	3b	13b	3 (0)	6 (50) ^c
V29	-CHO	9a	14a	8 (69) ^b	---
V30	-CH(OH)(CH ₂) ₂ CH=CH ₂	4a	15a+15c	3 (65) ^d	---
V31	-CH(OH)(CH ₂) ₂ CH=CH ₂	4b	15b	3 (42)	---

^a DCM, 20°C; ^b Toluol, 100°C; ^c nicht isoliert; ^d als Nebenprodukt entsteht Cyclohepten **15c**

Der Tab. 2 kann man entnehmen, daß die Ringschlußmetathese mit dem Grubbs-Katalysator **2** in den meisten Fällen, bei Standardbedingungen (DCM als Lösungsmittel, Raumtemperatur) und einer Katalysatormenge von 3 mol% fast quantitative Ausbeuten liefert. Esterfunktionen **2a-d** oder primäre Alkohole **8a-c** stellen für den Grubbs-Katalysator **2** kein Problem dar. Nur die Ketone **3a,b** und der Aldehyd **9a** reagieren unter diesen Bedingungen nicht. Diese Beobachtungen sind im Einklang mit Beobachtungen von Fürstner *et. al.*²⁸⁾ Bei dem Aufbau von makrocyclischen Lactonen konnte gezeigt werden, daß bei Anwesenheit einer Carbonylfunktion, die Ringschlußmetathese durch einen stabilen Chelat-Komplex inhibiert wird. Dieses Problem kann prinzipiell durch den Zusatz einer Lewis-Säure umgangen werden, doch konnte für Keton **3a** mittels dieser Technik keine Wirkung erzielt werden. Allerdings kann bei einer Erhöhung der Katalysatormenge von 3 mol% auf 10 mol% und einer Reaktionszeit von 24 h für das Keton **3a** ein quantitativer Umsatz erreicht werden. Für den Aldehyd **9a** muß neben einer Erhöhung der Katalysatorkonzentration auf 8 mol% auch das Lösungsmittel gewechselt werden. Bei dem Lösungsmittel Toluol und einer Reaktionstemperatur von 100 °C ist auch hier ein vollständiger Umsatz zu erzielen.

Bei Verwendung des Ruthenium-Katalysators **4** kann in Toluol bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C und einer Reaktionszeit von 30 min ein quantitativer Umsatz festgestellt werden, wohingegen bei Raumtemperatur kein Umsatz festzustellen ist. Die Ausbeuten für die Dihydropyrane **11a,b** sind mit denen des Katalysators **2** vergleichbar und im Falle von **11c** sogar signifikant besser. Keton **3b**, welches bei Standardbedingungen mit dem Katalysator **2** keinen Umsatz zeigt, reagiert mit dem Katalysator **4** schnell zu dem gewünschten Produkt. Allerdings bleibt die Reaktion bei einem Umsatz von 50 % stehen, und auch durch die erneute Zugabe von Katalysator **4** kann der Umsatz nicht gesteigert werden.

Für die Verbindungen **3a,b** und **4a,b** kann die Ringschlußmetathese im Prinzip ein regioselektiver Prozeß werden, wobei drei verschiedene Regioisomere entstehen können. Für **3a,b** kann jeweils nur ein Regioisomer beobachtet werden, wohingegen **4a** ein nicht trennbares 3:1 Gemisch von Dihydropyran **15a** und Cyclohepten **15c** liefert. Unter denselben Bedingungen kann für das Methyl-Analogen **4b** nur das gewünschte Dihydropyran **15b** isoliert werden. Anhand dieser Ergebnisse ist bereits zu erkennen, daß bestimmte Regioisomere, in diesen Fällen Dihydropyrane, bevorzugt gebildet werden.

Die Ringschlußmetathese der Verbindungen **6a,b** soll im folgenden näher untersucht werden.

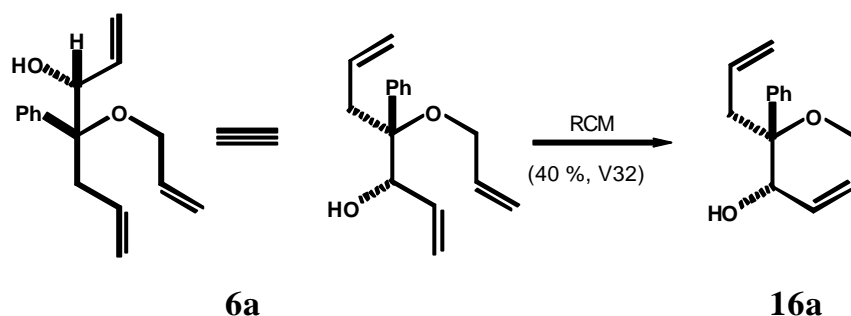


Abb. 21: Regioselektive Ringschlußmetathese von **6a**

Bei der Ringschlußmetathese von diastereomerenreinem **6a** kann als einziges Regioisomer Verbindung **16a** isoliert werden (Abb. 21). Dagegen kann bei Verbindung **6b**, eingesetzt als 1.8:1 Gemisch zweier Diastereomere, nur ein Regioisomer isoliert werden, bei dem der sekundäre Alkohol sich nicht im Dihydropyranring befindet (Abb. 22).

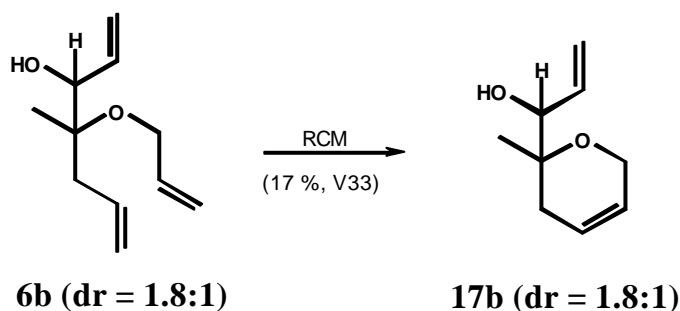


Abb. 22: Regioselektive Ringschlußmetathese von **6b**

Beiden Reaktionen ist gemein, daß die Ausbeuten der Regioisomere schlecht sind. Man kann dies auf einen Verlust von Material durch intermolekulare Metathese, welche zu Oligomeren führt, zurückführen, da die isolierten Rohausbeuten den erwarteten Ausbeuten entsprechen. Somit ist auszuschließen, daß die Produkte in leichtere und flüchtigere Verbindungen zerfallen.

Offensichtlich werden Dihydropyrane gegenüber Cycloalkenen oder größeren Oxacyclen bevorzugt gebildet. Wenn zwei regioisomere Dihydropyrane entstehen können (z.B.: **16a** und **17b**), so hat mit großer Wahrscheinlichkeit der sterische Anspruch von Substituenten einen Einfluß auf die Regiochemie der Reaktion.

Anhand dieser Feststellungen erscheint es sinnvoller, den Schritt der Ringschlußmetathese mit Esterfunktionen durchzuführen, und erst dann diese in Alkohole, Ketone oder Aldehyde umzuwandeln. So können einerseits niedrige Ausbeuten und Nebenprodukte vermieden und andererseits der störende Einfluß von Ketonen und Aldehyden auf die Ringschlußmetathese umgangen werden.

2.1.4 Regioselektive zweifache Ringschlußmetathesen

Im folgenden werden die zuvor synthetisierten Tetraensysteme einer zweifachen Ringschlußmetathese unterworfen, welche zu bicyclischen Systemen führen soll.

Durch Ringschlußmetathese der Tetraene **5a,b** und **6a,b** können drei Regioisomere entstehen (Abb. 23).

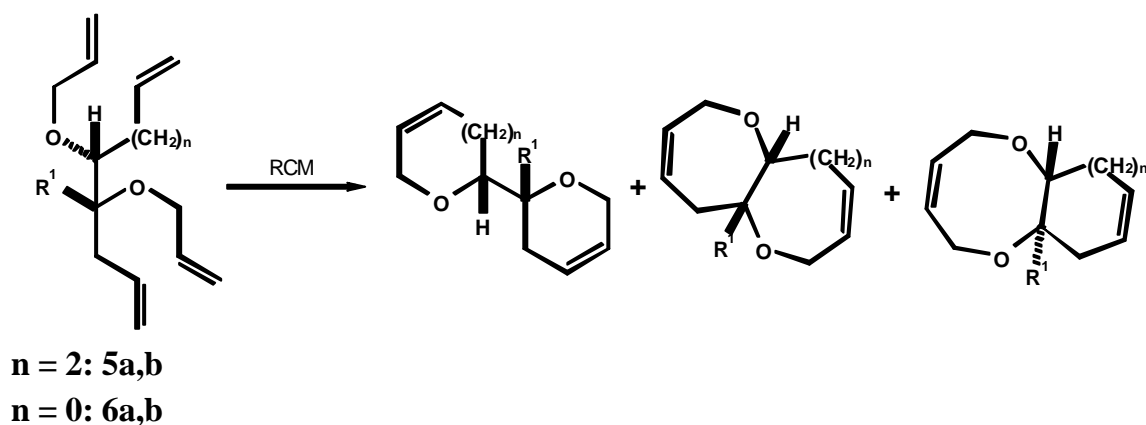


Abb. 23: Theoretisch mögliche Regioisomere der Verbindungen **5a,b** und **6a,b**

Die theoretisch möglichen Regioisomere der Reaktion sind C-C-verknüpfte Oxacyclen, annelierte Oxacyclen und annelierte Carbo- und Dioxacyclen.

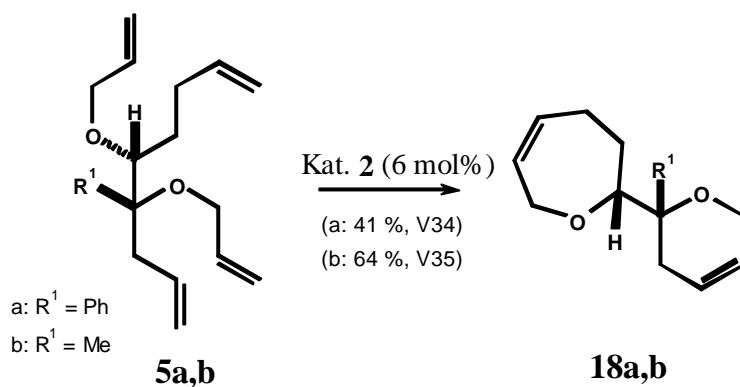


Abb. 24: Regioselective Ringschlußmetathese der Tetraene **5a,b**

Die Ringschlußmetathese für die Tetraene **5a,b** ist allerdings eine hochregioselective Reaktion, und so können ausschließlich die C-C-verknüpften Oxacyclen beobachtet werden (Abb. 24).

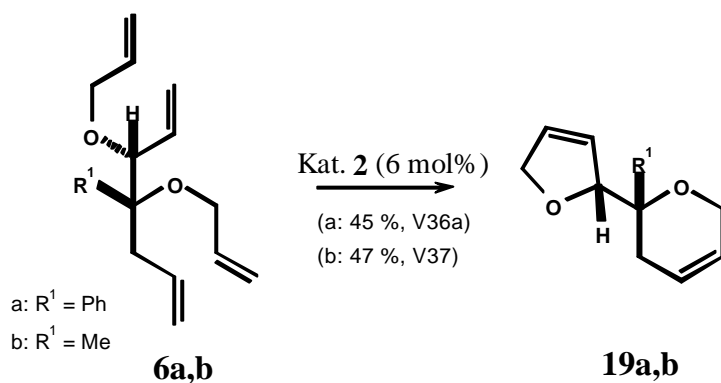


Abb. 25: Regioselective Ringschlußmetathese der Tetraene **6a,b**

Auch von den drei möglichen Regioisomeren die durch Ringschlußmetathese der Tetraene **6a,b** entstehen können, werden ausschließlich nur die C-C-verknüpften Bicyclen gebildet (Abb. 25).

Eine andere Möglichkeit ein anneliertes oxacyclisches System zu erzeugen, geht von der Verbindung **16a** aus, da hier, wie bereits gezeigt, die einfache Ringschlußmetathese ein anderes Regioisomer liefert. Durch O-Allylierung des Dihydropyrans **16a** und anschließende Ringschlußmetathese sollte der Aufbau des annelierten Systems **21a** möglich sein (Abb. 26).

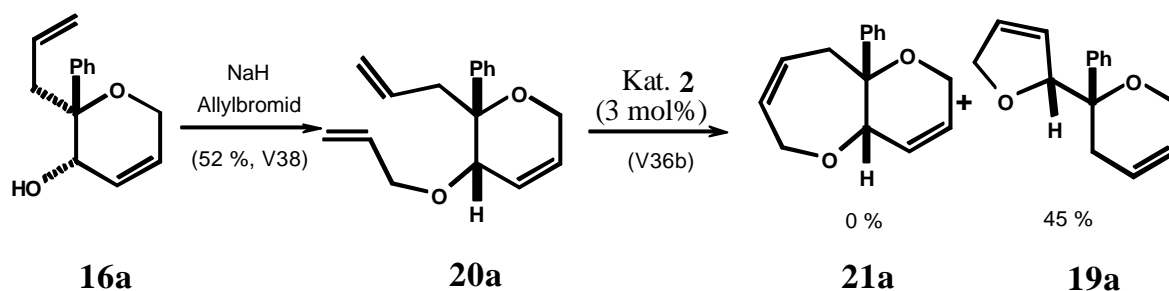


Abb. 26: Versuchte Synthese des annelierten Systems **21a**

Die O-Allylierung verläuft mit mittelmäßiger Ausbeute, und die Ringschlußmetathese liefert nicht das annelierte System **21a**, sondern das bereits bekannte C-C-verknüpfte System **19a**. Dieses kann nur auf eine ringöffnende und ringschließende Metathese zu **19a** zurückgeführt werden.

Genaue Aussagen über die Stereochemie der hier gezeigten Bisoxacyclen **18a,b** und **19a,b** lassen sich nur mit H,H-COSY-Experimenten und der Analyse von geminalen und vicinalen Kopplungskonstanten treffen. Die relative Stereochemie wurde durch NOESY-Experimente ermittelt (Abb. 27).

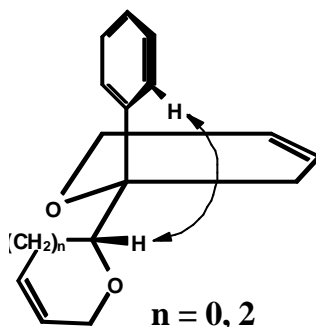


Abb. 27: Kreuzsignal im NOESY-Spektrum für **18a** ($n = 0$) und **19a** ($n = 2$)

Für die NOESY-Spektren der Verbindungen **18a,b** und **19a,b** kann jeweils eine NOE-Wechselwirkung zwischen den ortho-Protonen der Phenylgruppe (**18a/19a**) bzw. Protonen der Methylgruppe (**18b/19b**) und des Protons am C-C-Verknüpfungskohlenstoff der Fünf- bzw. Siebenringe, beobachtet werden.

Zuletzt sei noch eine hochregioselektive Synthese eines spirocyclischen Systems gezeigt.

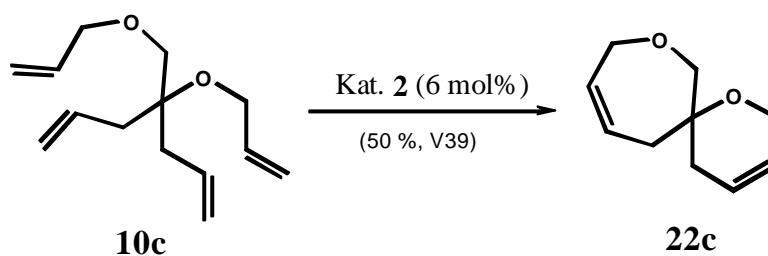


Abb. 28: Regioselektive Ringschlußmetathese für Tetraen **10c**

Ausgehend von dem Tetraen **10c** gelingt es mittels zweifacher Ringschlußmetathese, die spirocyclische Verbindung **22c** darzustellen (Abb. 28).

Bei allen hier gezeigten Ringschlußmetathesen, die zu bicyclischen Systemen führen, fällt auf, daß die Ausbeuten nur mittelmäßig sind, welches wie bereits erwähnt, auf intermolekulare Metathese zurückzuführen ist. Desweiteren werden die theoretisch denkbaren annelierten Bicyclen nicht gebildet. Somit ist durch zweifache Ringschlußmetathese der Zugang zu C-C-verknüpften Bisoxacyclen, wie sie zum Beispiel in den Acetogeninen vorkommen, ermöglicht. Die Darstellung von annelierten Bisoxacyclen, wie sie zum Beispiel in den marinen Neurotoxinen vorkommen, ist für die in diesem Kapitel gezeigten Verbindungen mittels Ringschlußmetathese nicht möglich.

Ebenfalls konnten keine Carbocyclen isoliert werden, welches mit Beobachtungen von Mioskowski *et. al.* bei der Synthese von methylen- oder ethylenverbrückten Bisoxacyclen übereinstimmt.²⁹⁾ Möglicherweise werden intermediär entstehende Carbocyclen durch eine ROM/RCM-Sequenz zu den letztendlich beobachteten bisoxacyclischen Systemen umgelagert.

Bislang wurde nur die Synthese verknüpfter oxacyclischer Systeme mit einem quartären Zentrum untersucht. Es ist insbesondere erstrebenswert, die Synthesesequenz so zu verallgemeinern, daß auch Systeme mit tertiären Zentren in enantiomerenreiner Form zugänglich werden. Dieses bedeutet, daß die α -Hydroxycarbonsäure Glycolsäure als Ausgangsmaterial näher untersucht werden muß. Eine mögliche Lösung bietet hier die Verwendung chiraler Auxiliare. Eine stereoselektive Alkylierung und eine entsprechende Ausarbeitung der funktionellen Gruppen sollte das gewünschte Tetraen in enantiomerenreiner Form liefern. Mit diesem Tetraen sollte dann, wie bereits für andere Beispiele in diesem Kapitel gezeigt, eine zweifache Ringschlußmetathese möglich sein (Abb. 29 fasst diesen Ansatz zusammen).

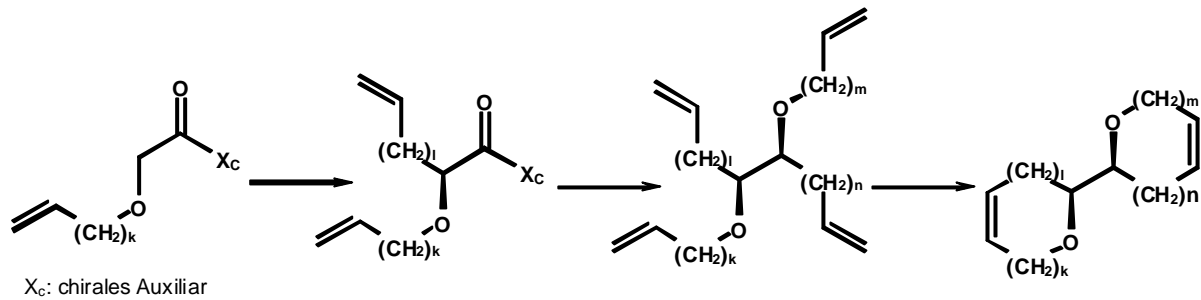


Abb. 29: Verknüpfte enantiomerenreine Oxacyclen mittels chiraler Auxiliäre

Als Variationsmöglichkeit bietet sich an, im ersten Schritt eine Aldolreaktion unter Verwendung von terminal ungesättigten Aldehyden durchzuführen. Somit kann eine weitere Funktionalisierung im Oxacyclus erreicht werden.

Desweiterm bieten chirale Auxiliäre die Möglichkeit, die in diesem Kapitel vorgestellten Edukte **2a,b** in enantiomerenreiner Form zu synthetisieren (Abb. 30).

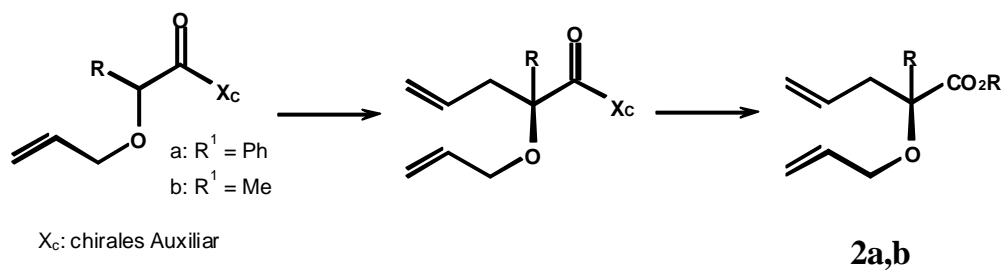


Abb. 30: Enantiomerenreine Edukte **2a,b** unter Verwendung chiraler Auxiliäre

Einige Ergebnisse zu diesem Aspekt werden in Kapitel 2.5 in anderem Zusammenhang vorgestellt.

2.2 Diastereoselektive Ringschlußmetathesen

2.2.1 Einleitung

In dem vorangegangenen Kapitel 2.1 konnte gezeigt werden, wie Dihydropyranen mit einem quartären Zentrum in der 2-Position des Pyranrings ausgehend von α -Hydroxycarbonsäuren aufgebaut werden können. Möchte man dagegen Dihydropyranen mit einem quartären Zentrum in der 3-Position des Pyrans aufbauen, so sind prinzipiell zwei Synthesewege denkbar (Abb. 31).

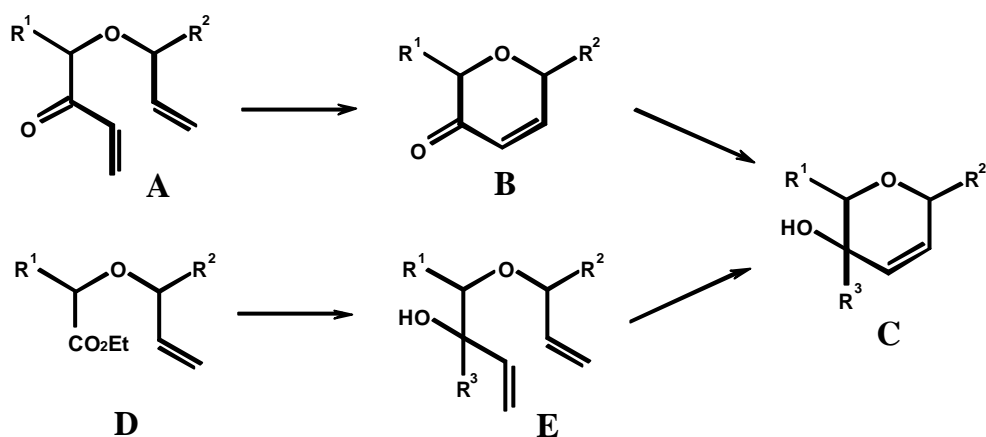


Abb. 31: Aufbau von Dihydropyranen mit einem quartären Zentrum in der 3-Position

Einerseits können Enone (A) als Ausgangsmaterialien dienen, die zu Dihydropyranonen (B) cyclisiert werden und anschließend mit einer entsprechenden Organometallverbindung R³M zu dem gewünschten Produkt (C) umgesetzt werden können. Andererseits können Carbonsäureester (D) als Startmaterial eingesetzt werden, welche durch Addition einer Vinyl-Metall-Komponente und der Organometallverbindung R³M, die Vorläufer (E) für die anschließende Ringschlußmetathese, die zum Produkt (C) führt, liefern. Die ringschließende Metathese von Enonen benötigt normalerweise eine größere Menge an Katalysator, da die katalytische Aktivität durch Chelatisierung signifikant herabgesetzt wird.^{32a-d)} Somit ist vom Gesichtspunkt der Katalysatoreffektivität der zweite Ansatzweg der vielversprechendere. Desweiteren kann man die Carbonsäureester (D) auf α -Hydroxycarbonsäuren zurückführen, welches eine enantiomerenreine Synthese der Ringschlußmetathesevorläufer verspricht.

Es ist von großem Interesse, die Ringschlußmetathese von Substraten bei denen der Rest R³ eine Vinylgruppe ist, genauer zu untersuchen. Denn diese Substrate (E, R³ = Vinyl) enthalten

zwei diastereotopie Vinylgruppen und der Schritt der Ringschlußmetathese kann prinzipiell durch eine 1,2-Stereoinduktion diastereoselektiv verlaufen (Abb. 32).

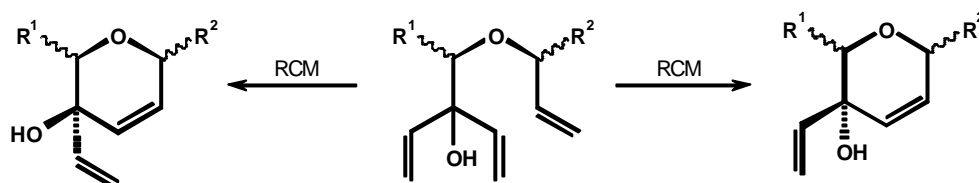


Abb. 32: Theoretisch mögliche diastereoselektive Ringschlußmetathese

Wenn man die Anzahl der Publikationen über Ringschlußmetathesen betrachtet, so stellt man fest, daß die Ringschlußmetathese in den letzten Jahren als anerkanntes Synthesewerkzeug in die organische Chemie Einzug gehalten hat, aber bis auf wenige Ausnahmen stereoselektive Ringschlußmetathesen kaum untersucht wurden. Enantioselektive Synthesen mit chiral modifizierten Katalysatoren sind kinetische Racematspaltungen^{32a,b)} oder Desymmetrierungsreaktionen.³⁴⁾ Die erste literaturbekannte diastereoselektive Ringschlußmetathese ist die stereoselektive Synthese von 2,5-disubstituierten Azacyclen.³⁵⁾ Desweiteren berichten Lautens *et. al.* über *cis*- und *trans*-Decalin-Systeme,³⁶⁾ welche über stereoselektive zweifache Ringschlußmetathese aufgebaut werden (Abb. 33).

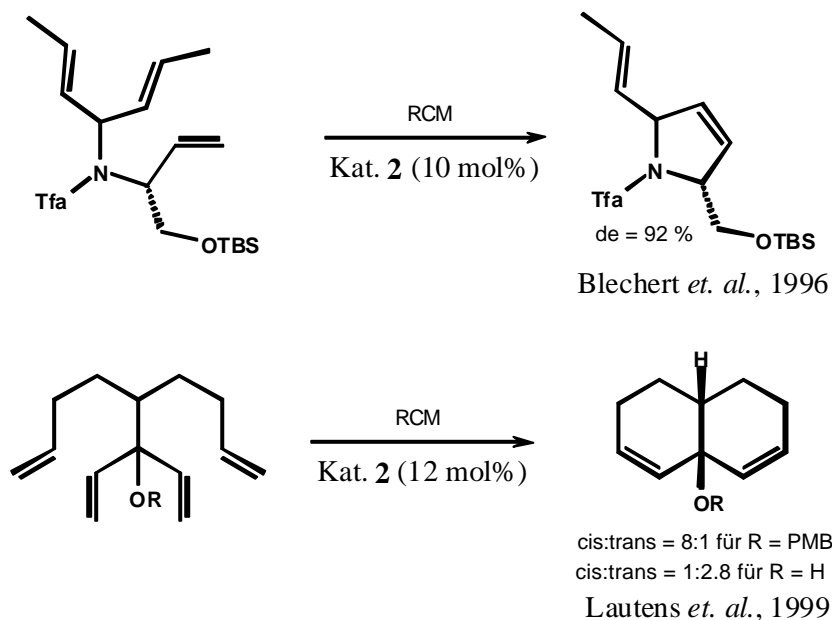
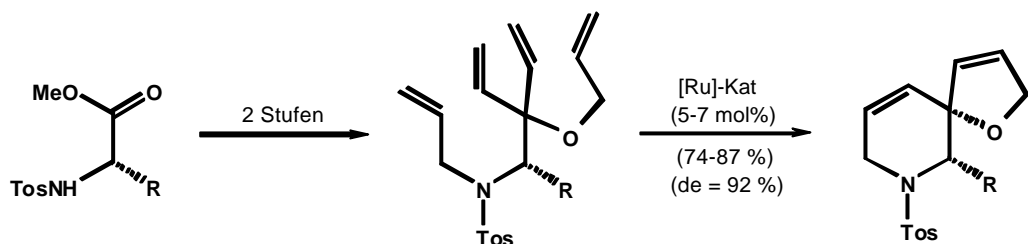


Abb. 33: Beispiele für Diastereoselektivität in Ringschlußmetathesereaktionen

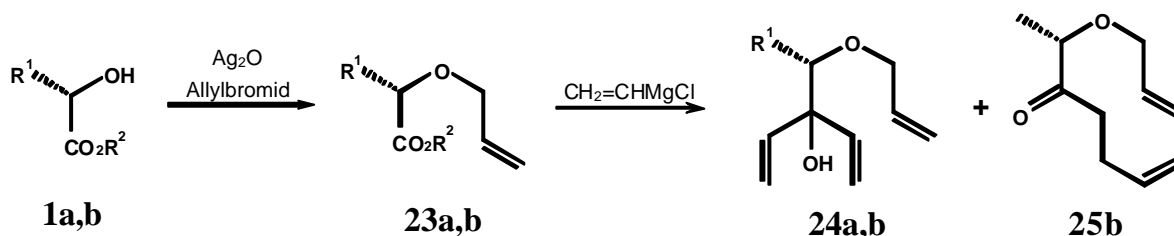
Eine ebenfalls auf Metathese basierende Synthese eines AB-Ringfragments von Ciguatoxin beinhaltet die diastereoselektive Bildung eines Oxepins.³⁷⁾ Desweiteren ist es möglich, diastereoselektiv Spirocyclen durch zweifache Ringschlußmetathese aufzubauen.³⁸⁾

Wallace *et. al.*, 2000**Abb. 34:** Diastereoselektive Synthese von spirocyclischen Systemen

Während die Untersuchungen zur vorliegenden Dissertation durchgeführt wurden, haben Forscher von *Merck Sharp & Dome* diastereoselektive zweifache Ringschlußmetathesen von Tetraenen auf Aminosäurebasis in der Synthese von spirocyclischen Piperidin-Derivaten erfolgreich eingesetzt, um NK1-Rezeptor Antagonisten zu synthetisieren (Abb. 34).³⁹⁾

2.2.2 Synthese von Divinylcarbinolen

Um die benötigten Divinylcarbinole zu erzeugen, sind zwei Synthesewege ausgehend von *rac*-Mandelsäureester **1a** und (*S*)-Milchsäureester **1b** als Startmaterialien denkbar. Der erste Syntheseweg stellt eine O-Allylierung, gefolgt von einer Grignardreaktion dar (Tab. 3).

**Tab. 3:** Erster Syntheseweg zur Generierung von Divinylcarbinolen

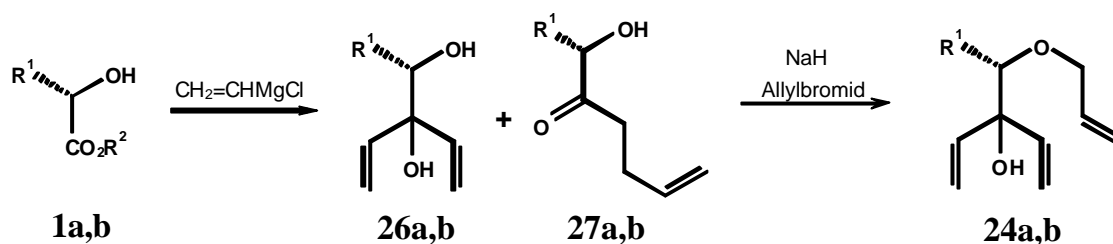
Versuch	Edukt	Produkt	R ¹	R ²	Ausbeute (%)
V40	<i>rac</i> - 1a	<i>rac</i> - 23a	Ph	Me	99
V41a	(<i>S</i>)- 1b	(<i>S</i>)- 23b	Me	Et	90
V42	<i>rac</i> - 23a	<i>rac</i> - 24a	Ph	Me	44 ^a
V43a	(<i>S</i>)- 23b	(<i>S</i>)- 24b +(<i>S</i>)- 25b (2,4:1)	Me	Et	89

^a als Nebenprodukt entstehen 24 % *rac*-1-Phenyl-2-vinyl-but-3-en-1,2-diol (**26a**)

Im ersten Schritt wird die sekundäre Alkoholfunktion der Verbindungen **1a,b** mit Silberoxid und Allylbromid allyliert. Diese Reaktion verläuft in sehr guten Ausbeuten und ohne Racemisierung.⁴⁰⁾ Die Umsetzung der Verbindungen **23a,b** mit zwei Äquivalenten Vinylmagnesiumchlorid liefert die gewünschten Divinylcarbinole **24a,b** in mäßigen bis guten

Ausbeuten. Ausgehend von der Verbindung **23a** wird neben dem gewünschten Produkt auch das Diol **26a** isoliert, welches aus der Abspaltung der vorher eingeführten Allylgruppe resultiert. Ausgehend von der Verbindung **2b** entsteht ebenfalls ein Nebenprodukt **25b**, welches auf eine Michael-Addition zurückzuführen ist.

Alternativ ist eine Inversion der gezeigten Syntheseschritte denkbar. Den ersten Schritt stellt nun die Grignardreaktion dar, gefolgt von einer selektiven O-Allylierung. Der Vorteil dieser Synthese ist der Verzicht auf die teure Silberverbindung Ag_2O .



Tab. 4: Zweiter Syntheseweg zur Generierung von Divinylcarbinolen

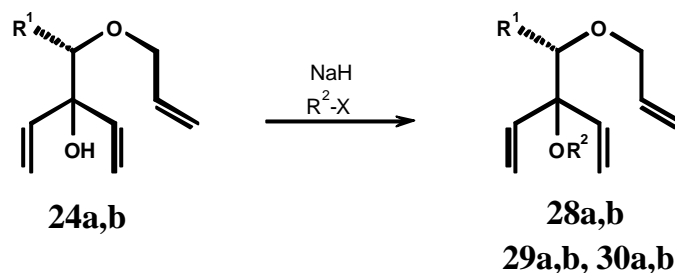
Versuch	Edukt	Produkt	R ¹	R ²	Ausbeute (%)
V44	<i>rac</i> - 1a	<i>rac</i> - 26a + <i>rac</i> - 27a (1:1)	Ph	Me	66
V45	(<i>S</i>)- 1b	(<i>S</i>)- 26b +(<i>S</i>)- 27b (3.4:1)	Me	Et	65
V43b	(<i>S</i>)- 26b	(<i>S</i>)- 24b	Me	---	51

Die Grignardreaktion mit drei Äquivalenten Vinylmagnesiumchlorid liefert neben den Divinylcarbinolen **26a,b** auch die 1,4-Additionsprodukte **27a,b** (Tab. 4).⁴¹⁾ Für das Edukt **1b** entstehen 19 % des unerwünschten Nebenprodukts, wohingegen es für das Edukt **1a** schon 35 % sind. Deshalb wird für dieses Edukt von einer Folgechemie abgesehen, da sich der erste Syntheseweg hier bereits bewährt hat. Für die Verbindung **26b** folgt eine selektive O-Allylierung des sekundären Alkohols mit NaH und Allylbromid bei 0 °C. Obwohl die Rohausbeute quantitativ ist, können nach säulenchromatographischer Aufarbeitung nur 51 % des Produktes isoliert werden, was auf eine erhöhte Empfindlichkeit der Divinylcarbinole hinweist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich der erste Syntheseweg für die Darstellung von **24a** und der zweite Syntheseweg für die Darstellung von **24b** bewährt hat.

Um den Einfluß von Substituenten an der tertiären Alkoholfunktion auf die Diastereoselektivität der Ringschlußmetathese zu untersuchen, wird diese mit Schutzgruppen mit unterschiedlichen sterischen Ansprüchen geschützt. Im einzelnen sind dies Benzyl-, TBDMS- und Allylschutzgruppen. Im Falle der Allylschutzgruppe enthält die Verbindung

anschließend vier terminale Doppelbindungen und durch eine zweifache diastereoselektive Ringschlußmetathese sollte sich eine Spiroverbindung aufbauen lassen.



Tab. 5: Einführung verschiedener Alkoholschutzgruppen

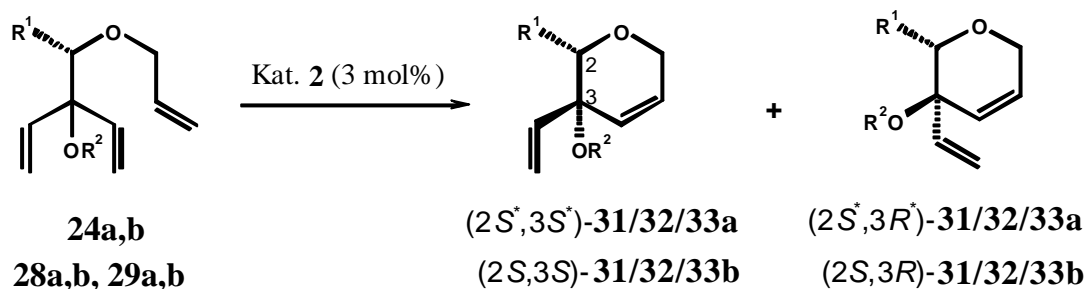
Versuch	Edukt	Produkt	R ¹	R ²	Ausbeute (%)
V46	<i>rac</i> - 24a	<i>rac</i> - 28a	Ph	Benzyl	63
V47	(<i>S</i>)- 24b	(<i>S</i>)- 28b	Me	Benzyl	55
V48	<i>rac</i> - 24a	<i>rac</i> - 29a	Ph	TBDMS	52
V49	(<i>S</i>)- 24b	(<i>S</i>)- 29b	Me	TBDMS	61
V50	<i>rac</i> - 24a	<i>rac</i> - 30a	Ph	Allyl	85
V51	(<i>S</i>)- 24b	(<i>S</i>)- 30b	Me	Allyl	71

Die Funktionalisierung der tertiären Alkohole **24a,b** als Benzyl-, TBDMS-, oder Allylether benötigt einen Überschuß von NaH und Rückflußtemperaturen. Trotz dieser recht extremen Bedingungen überstehen die Allyloxy- und Divinylcarbinolfunktionalitäten die Reaktionen unbeschadet. Die Ausbeuten der einzelnen Reaktionen sind mittelmäßig bis gut (Tab. 5).

Mit den so erzeugten Divinylcarbinolen können jetzt diastereoselektive Ringschlußmetathesen untersucht werden.

2.2.3 Diastereoselektive Ringschlußmetathesen

Als Standardbedingungen werden bei der Ringschlußmetathese 3 mol% des Grubbs-Katalysators **2**, DCM als Lösungsmittel und eine Reaktionstemperatur von 20 °C gewählt. Die Diastereomerenverhältnisse wurden mittels NMR-Spektroskopie der Rohprodukte ermittelt (Tab. 6).



Tab. 6: Diastereoselektive Ringschlussmetathese

Versuch	Edukt	Produkt	R ¹	R ²	(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)/(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)	Ausbeute (%)
V52a	<i>rac</i> - 24a	31a	Ph	H	4:1	56
V53a	(<i>S</i>)- 24b	31b	Me	H	3:1	66
V54	<i>rac</i> - 28a	32a	Ph	Benzyl	<1:10	62
V55	(<i>S</i>)- 28b	32b	Me	Benzyl	1:3	56
V56	<i>rac</i> - 29a	33a	Ph	TBDMS	1:6	87
V57	(<i>S</i>)- 29b	33b	Me	TBDMS	1:2	91

Es ist zu erkennen, daß die 1,2-Stereoinduktion für die Phenylderivate **31-33a**, wegen des größeren sterischen Anspruchs der Phenylgruppe effektiver ist, als für die Methylderivate **31-33b**. Eine mögliche Erklärung für die stereochemischen Resultate liefert die Annahme, daß der Substituent am C2-Kohlenstoff des Pyranrings eine *trans*-Anordnung relativ zu dem Substituenten mit dem höheren sterischen Anspruch am C3-Kohlenstoff einnimmt. Für die ungeschützten Derivate **31a,b**, ist dies offensichtlich die Vinylgruppe, wohingegen für die Derivate **32a,b** und **33a,b** der als Benzyl- oder TBDMS-geschützte tertiäre Alkohol den höheren sterischen Anspruch besitzt. Dieses erklärt, warum sich das Diastereomerenverhältnis für die geschützten Derivate umkehrt. Warum das Diastereomerenverhältnis für die Benzylschutzgruppe größer ist als für die sterisch anspruchsvollere TBDMS-Gruppe konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Die relative Stereochemie wurde mittels NOESY-Experimenten bestätigt (Abb. 35)

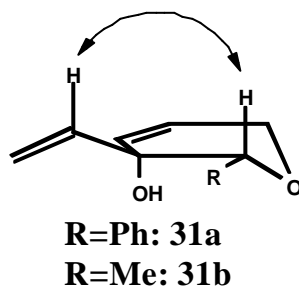


Abb. 35: Kreuzsignal im NOESY-Spektrum für **31a,b**

In dem NOESY-Spektrum der Verbindungen **31a,b** kann jeweils eine NOE-Wechselwirkung des Protons am C2-Kohlenstoff mit dem Proton der exo-Vinylgruppe, beobachtet werden. Daraus folgt, daß für diese Beispiele der Phenyl- bzw. Methylsubstituent und der Vinylsubstituent eine *trans*-Anordnung relativ zueinander einnehmen. Für die Verbindungen **32a,b** und **33a,b** können solche Kreuzsignale nicht beobachtet werden, woraus folgt, daß der Phenyl- bzw. Methylsubstituent und der Vinylsubstituent *cis* zueinander stehen. Diese Ergebnisse können durch die Abspaltung der TBDMS-Schutzgruppen der Verbindungen **33a,b** bestätigt werden (Abb. 36).

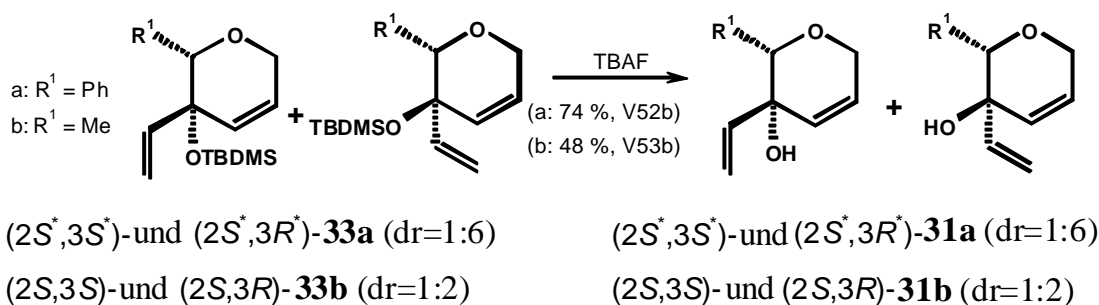


Abb. 36: Abspaltung der TBDMS-Schutzgruppen der Verbindungen **33a,b**

Durch Vergleich der NMR-Spektren der ungeschützten Dihydropyrane **31a,b** kann gezeigt werden, daß die gebildeten Hauptdiastereomere die Verbindungen (2S^{*},3R^{*})-**31a** und (2S,3R)-**31b** sind, wohingegen bei der Ringschlußmetathese der ungeschützten Triene **24a,b** diese Diastereomere im Unterschuß gebildet werden.

Um zu zeigen, daß die Synthesesequenz ausgehend von (*S*)-Milchsäureester **1b** ohne Racemisierung verläuft, werden NMR-Shift-Experimente für die Dihydropyrane (2S,3S)- und (2S,3R)-**24b** durchgeführt. Das Diastereomerengemisch wird eingesetzt, da keine säulenchromatographische Trennung möglich ist. Das racemische Produkt wird wie in Abb. 37 gezeigt hergestellt.

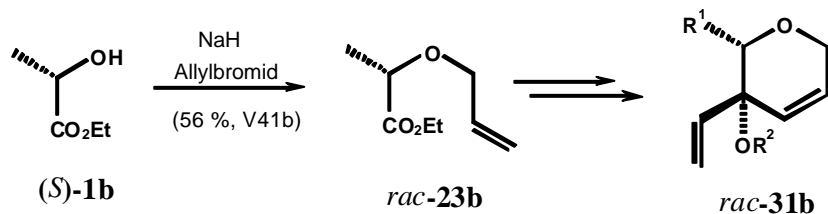


Abb. 37: Darstellung des racemischen Produkts **23b**

Durch NMR-Shift-Experimente mit $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ als Shift-Reagenz kann gezeigt werden, daß die Synthese der Verbindung **24b** sowohl über **23b**, als auch über **26b** ohne Racemisierung verläuft.²⁵⁾

2.2.4 Diastereoselektive zweifache Ringschlußmetathesen

Die Allylether **30a,b** sind Vorläufer für eine zweifache Ringschlußmetathese, die zu den spirocyclischen Verbindungen **34a,b** führt (Abb. 38).

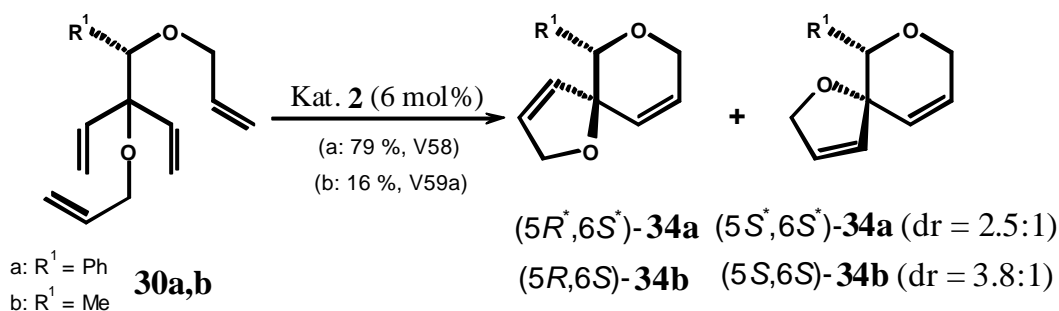


Abb. 38: Darstellung der Spirocyclen **34a,b**

Die zweifache Ringschlußmetathese verläuft für das Edukt **30a** mit guter Ausbeute und mittelmäßiger Diastereoselektivität. Für das Edukt **30b** können nur 16 % Produkt isoliert werden, was auf Flüchtigkeitsprobleme zurückzuführen ist. Die hier beschriebenen Ergebnisse wurden von Wallace *et. al.* bestätigt.³⁹⁾

Bei zweifachen Ringschlußmetathesen stellt sich die Frage, welcher Ring zuerst geschlossen wird. Man kann für die Versuche V58 und V59a zwar keine Zwischenprodukte isolieren, aber wenn das Dihydropyran zuerst geschlossen würde, könnte dieser Schritt über eine Ringöffnungs-/Ringschlußmetathese-Sequenz reversibel verlaufen. Es sind in der Literatur einige Beispiele für solche Sequenzen bekannt, die gespannte Fünfringsysteme beinhalten.^{42a-}

^{c)} Um zu überprüfen, ob die Ringschlußmetathese des Dihydropyrans reversibel ist, wird **34b** über eine zweistufige Synthese hergestellt (Abb. 39).

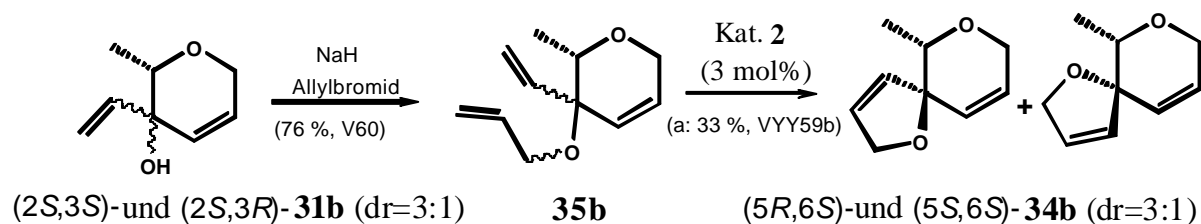


Abb. 39: Zweistufige Synthese des Spirocyclus **34a,b**

Die O-Allylierung des tertiären Alkohols **31b** mit NaH und Allylbromid verläuft mit guter Ausbeute. Die beiden Diastereomere können mittels Säulenchromatographie getrennt werden, wobei ein großer Teil des Hauptdiastereomers verloren geht, wohingegen dies für das Unterschußdiastereomer nicht auftritt.

Sollte der Aufbau des Dihydropyrans wirklich reversibel sein, so müßte sich das Diastereomerenverhältnis der gezeigten Synthesesequenz durch eine Isomerisierung von $(5R,6S)/(5S,6S)=3:1$ zu $(5R,6S)/(5S,6S)=1:3.8$ ändern. Da das Verhältnis sich aber nicht ändert, kann davon ausgegangen werden, daß die Bildung der Dihydropyrane offensichtlich nicht reversibel ist.

Um die Ausbeute für das Methylderivat **34b** zu steigern, wird der Versuch mit dem Grubbs-Katalysator **4** wiederholt (Abb. 40).

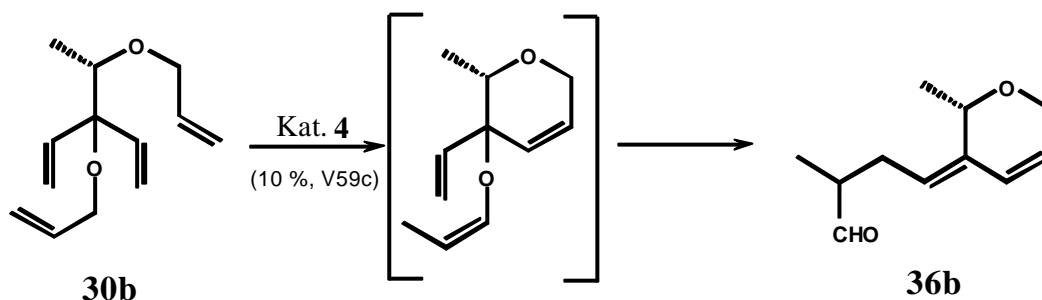


Abb. 40: Versuchte Optimierung der Darstellung von **34b**

Allerdings kann als einziges niedermolekulares Produkt nur das Dihydropyran **36b** in einer Ausbeute von 10 % isoliert werden. Dies ist offensichtlich das Resultat einer sequenziellen Doppelbindungsisomerisierung zu einem Enolether, gefolgt von einer Claisenumlagerung. Die Reaktion ist hochdiastereoselektiv, doch wurde die Relativkonfiguration nicht aufgeklärt.

Insgesamt konnte gezeigt werden, daß ausgehend von α -Hydroxycarbonsäuren die Synthese von Trienen möglich ist, die zwei diastereotop Vinylgruppen enthalten. In Abhängigkeit von der Natur des Oxo-Substituenten der Divinylcarbinolfunktionalität (ungeschütztes OH, TBDMS- oder Benzylether) werden mittels Ringschlußmetathese unterschiedliche Diastereomere bevorzugt gebildet. Desweiteren ist die Synthese von spiroverknüpften Oxacyclen möglich.

Es ist insbesondere erstrebenswert, den Rest R, welcher in den vorgestellten Beispielen stets eine Methyl- oder Phenylgruppe ist, beliebig zu variieren. Eine mögliche Lösung bietet auch hier die Verwendung chiraler Auxiliare.

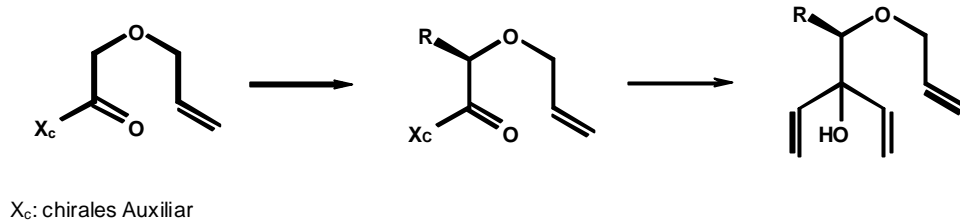


Abb. 41: Stereoselektive Synthese von Divinylcarbinolen mittels chiraler Auxiliare

Ausgehend von Glycolsäure und einem chiralen Auxiliar, sollte es möglich sein, den Rest R durch stereoselektive Alkylierung einzuführen. Die Abspaltung des chiralen Auxiliars zum Carbonsäureester und anschließende Grignardreaktion mit Vinylmagnesiumchlorid sollte die gewünschten Carbinole ergeben (Abb. 41).

Resultate zu dieser Strategie werden in anderem Zusammenhang in Kapitel 2.5 zusammengefaßt.

2.3 Kombination von Ringschlußmetathese und Hydroformylierung

2.3.1 Einleitung

Spirocyclische γ -Butyrolactone sind nicht nur häufig in der Natur vorkommende Substrukturen,^{43a-d)} sondern spielen in der organischen Chemie auch eine Schlüsselrolle als synthetische Intermediate.^{44a-c)} Ein Beispiel für ein in der Natur vorkommendes spirocyclisches γ -Butyrolacton ist das Alkaloid Stemetinin.⁴⁵⁾ Das Antitumor-Antibiotikum Aranorosin dient als ein Beispiel, bei dem ein spirocyclisches γ -Butyrolacton als Schlüsselintermediat in der Totalsynthese verwendet wird (Abb. 42).¹¹⁾

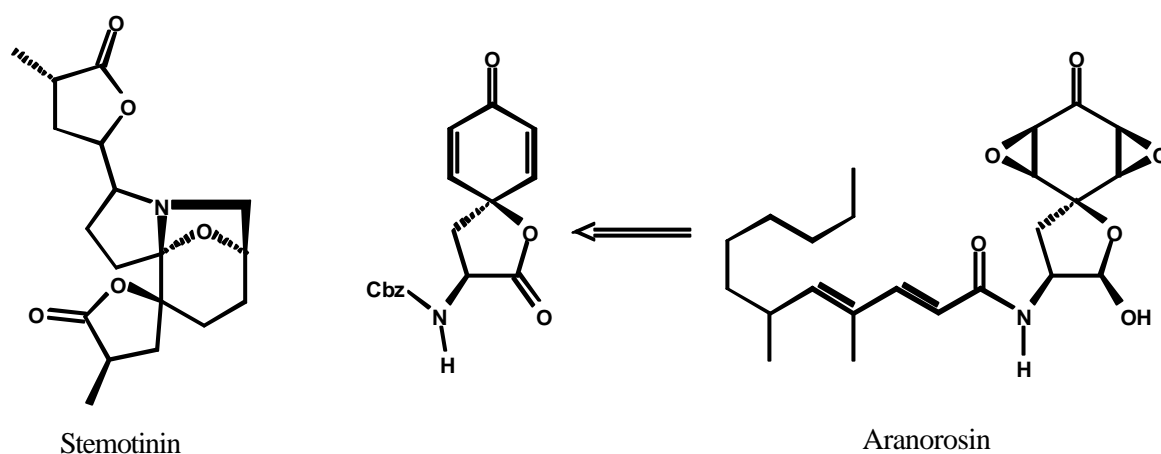


Abb. 42: Beispiele für natürlich vorkommende spirocyclische γ -Butyrolactone

Im Prinzip sind zwei Synthesestrategien für die Darstellung von Spirocyclen denkbar. Einerseits können tetrafunctionalisierte, acyclische Verbindungen in einer Eintopfsequenz zu Spirocyclen ausgebaut werden. Andererseits ist ein schrittweise Aufbau von zwei Carbo- oder Heterocyclen über eine monocyclische Verbindung denkbar. Es sind eine Vielzahl von Synthesen für Lactone bekannt. Beispiele sind Lactonisierung nach asymmetrischer Dihydroxylierung, Iodolactonisierung, Palladium-katalysierte Cyclisierung von allenischen oder homopropagylischen Carbonsäuren oder Samarium-vermittelte Additionen von Ketonen an Acrylate.^{47a-d)}

In dieser Arbeit soll eine neues Konzept für die Synthese von spirocyclischen Lactonen, welches auf einer Ruthenium-katalysierten Olefinmetathese und einer Rhodium-katalysierten Tandem-Hydroformylierung-Acetalisierung basiert, vorgestellt werden (Abb. 43).

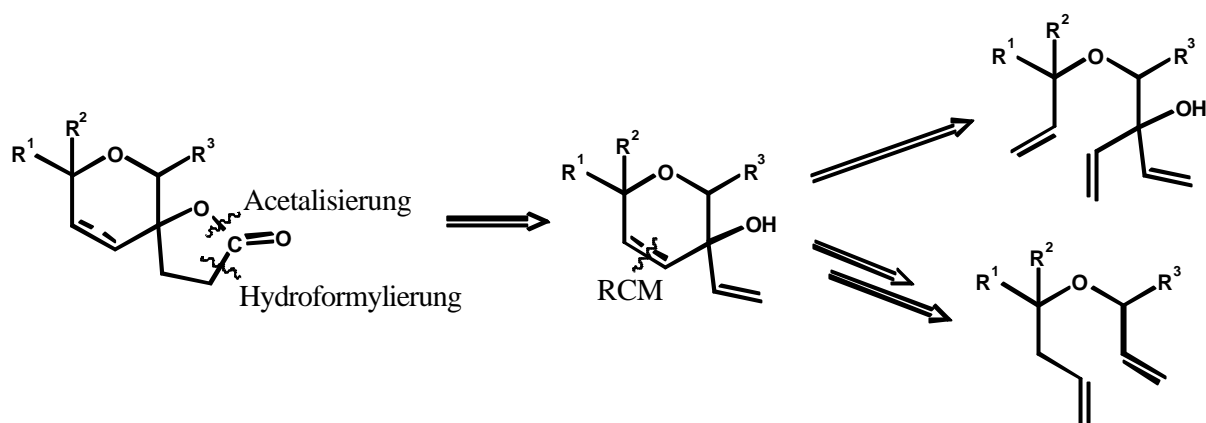


Abb. 43: Neues Konzept für die Synthese spirocyclischer Lactone

Die Hydroformylierung von Olefinen ist nicht nur eine etablierte Methode der industriellen Produktion, sie ist außerdem eine interessante Methode für die organische Synthese.^{47a,b)}

Der Mechanismus der Hydroformylierung wurde im wesentlichen durch Arbeiten von Heck und Breslow aufgeklärt (Abb. 44).⁴⁸⁾

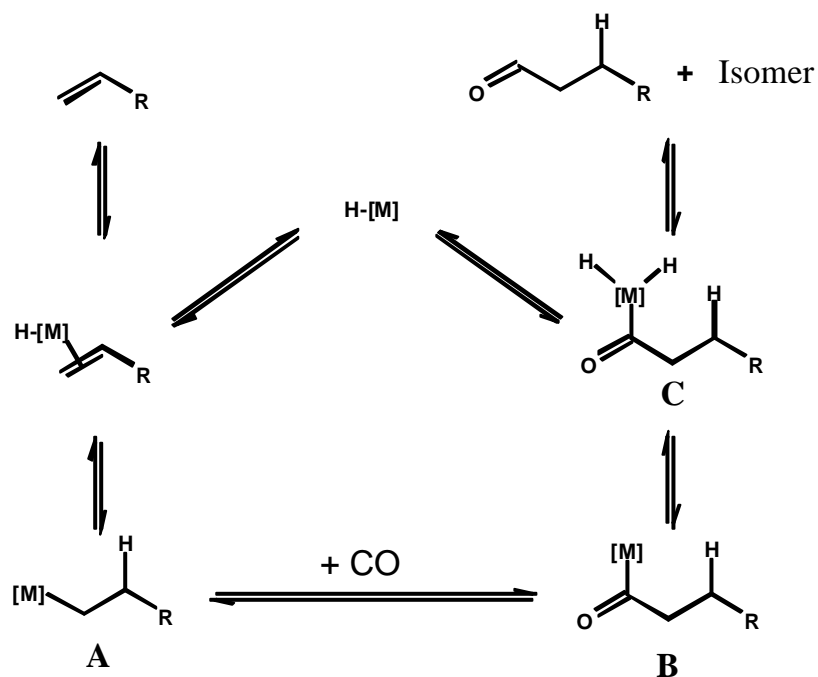


Abb. 44: Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten Hydroformylierung

Demnach erfolgt im Anschluß an die Komplexierung des Alkens an das Metall eine Olefininsertion in die Metallhydrid-Bindung. Eine nachfolgende CO-Insertion in die M-C-Bindung des Intermediats **A** liefert dann die Metallacylspezies **B**. Die oxidative Addition von Wasserstoff zu **C** ermöglicht eine reduktive Eliminierung, wodurch der Aldehyd unter Regenerierung des Katalysators freigesetzt wird. Da auch gezielte Decarbonylierungen

beschrieben wurden,^{49a-c)} wird davon ausgegangen, daß der Prozeß je nach Katalysator auch reversibel verlaufen kann.

Die Produkte der Hydroformylierung von Allyl- oder Homoallylalkoholen sind Hemiacetale, die aus den primär gebildeten Aldehyden durch Cyclisierung entstehen.^{50a-c)} Die Hemiacetale können dann entweder durch Eliminierung in cyclische Enolether⁵¹⁾ oder durch Oxidation in Lactone überführt werden.⁵²⁾ Weiterhin ist es von der synthetischen Seite betrachtet sehr interessant, den Verknüpfungspunkt im Pyranring zu verschieben, und so einen Zugang zu einer großen Vielfalt von Regioisomeren zu schaffen (Abb. 45).

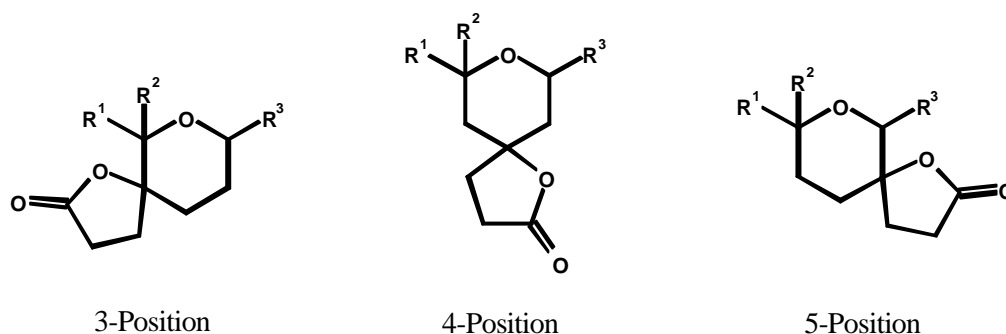


Abb 45: Verschiedene Positionen des Verknüpfungspunkts im Pyranring

Die Edukte, in denen sich der Verknüpfungspunkt in der 3-Position des Pyranrings befindet, können, wie bereits im Kapitel 2.2.3 gezeigt, durch diastereoselektive Ringschlußmetathese hergestellt werden. Die Verbindungen, die den Verknüpfungspunkt in der 4-Position bzw. 5-Position des Pyranrings tragen, sind auf ein gemeinsames Intermediat zurückzuführen (Abb. 46).

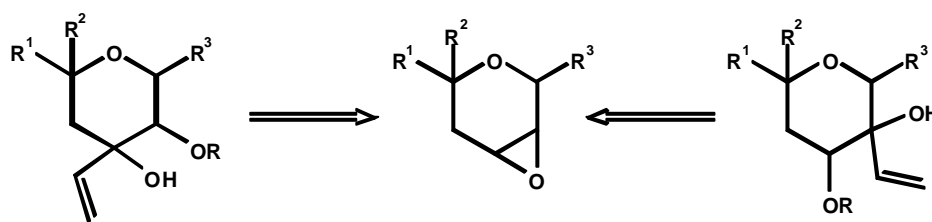
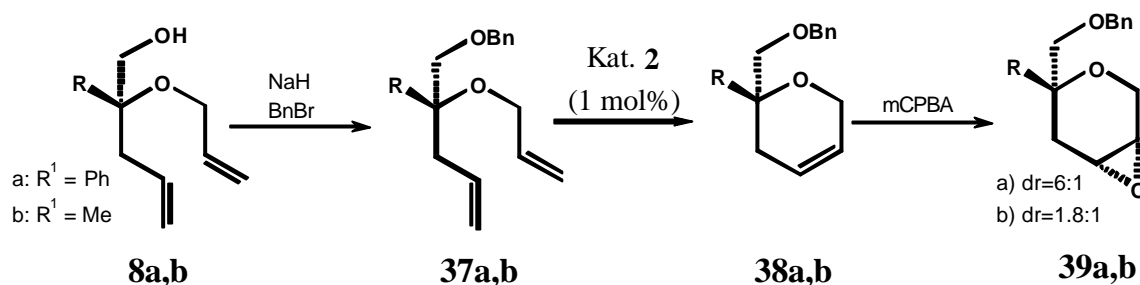


Abb. 46: Gemeinsames Intermediat der abgebildeten allylischen Alkohole

Beide Pyransysteme lassen sich auf das gleiche Epoxid zurückführen. Die Regiochemie ist somit abhängig von der Öffnung des Epoxids.

2.3.2 Synthese von Hydroformylierungsvorläufern

Edukte für die Synthese der Verbindungen die den Verknüpfungspunkt in der 4-Position bzw. 5-Position des Pyranrings tragen, starten von den Dienen **8a,b**, deren Synthese bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben wurde (Tab. 7).



Tab. 7: Schützen der Alkoholfunktion, Ringschlußmetathese und Epoxidierung

Versuch	Edukt	Produkt	R ¹	Ausbeute (%)
V61	<i>rac</i> - 8a	<i>rac</i> - 37a	Ph	91
V62	<i>rac</i> - 8b	<i>rac</i> - 37b	Me	90
V63	<i>rac</i> - 37a	<i>rac</i> - 38a	Ph	88
V64	<i>rac</i> - 37b	<i>rac</i> - 38b	Me	81
V65	<i>rac</i> - 38a	39a	Ph	99
V66	<i>rac</i> - 38b	39b	Me	91

Die Benzylierung der primären Alkohole gelingt ebenso wie die anschließende Ringschlußmetathese (mit nur 1 mol% Kat. 2) der geschützten Alkohole **37a,b** mit sehr guten Ausbeuten. Die Epoxidierung des Dihydropyrans **38a** verläuft mit guter Diastereoselektivität (dr=6:1) zugunsten des abgebildeten Stereoisomers (1*S*^{*},4*S*^{*},6*R*^{*})-**39a**, welches durch Säulenchromatographie abgetrennt werden kann. Die Diastereoselektivität kann möglicherweise auf eine Koordinierung der mCPBA an das Sauerstoffatom des benzylgeschützten Alkohols und auf den sterischen Anspruch der Phenylgruppe zurückgeführt werden. Für das Methylanalogon **38b** ist die Diastereoselektivität der Epoxidierung (dr=1.8:1) aufgrund der sterisch weniger anspruchsvollen Methylgruppe erwartungsgemäß niedriger. Für die nächsten Syntheseschritte werden die Verbindungen **39a** und **39b** getrennt betrachtet.

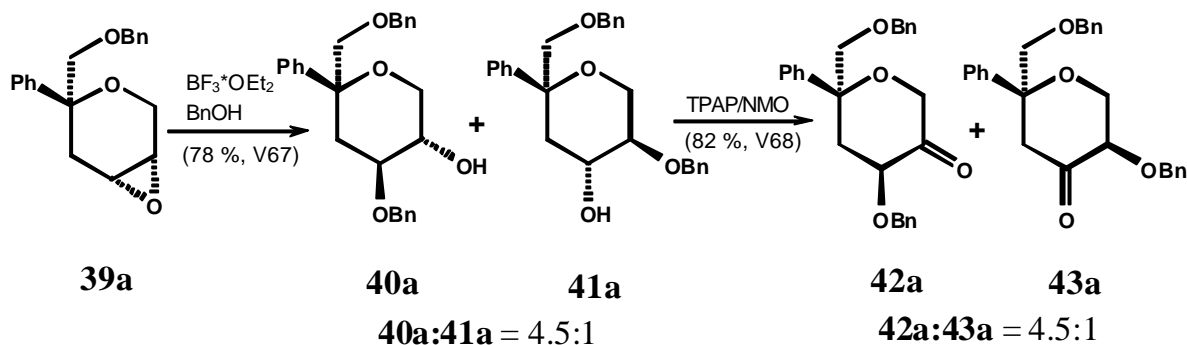


Abb. 47: Epoxidöffnung und Oxidation des sekundären Alkohols

Ausgehend von der diastereomerenreinen Verbindung ($1S^*,4S^*,6R^*$)-**39a** entstehen durch Epoxidöffnung mit mittelmäßiger Selektivität zwei Regioisomere im Verhältnis 4.5:1. Die sekundäre Alkoholfunktion der Verbindungen **40a** und **41a** wird mittels TPAP/NMO⁵³⁾ zu den Ketonen **42a** und **43a** oxidiert (Abb. 47).

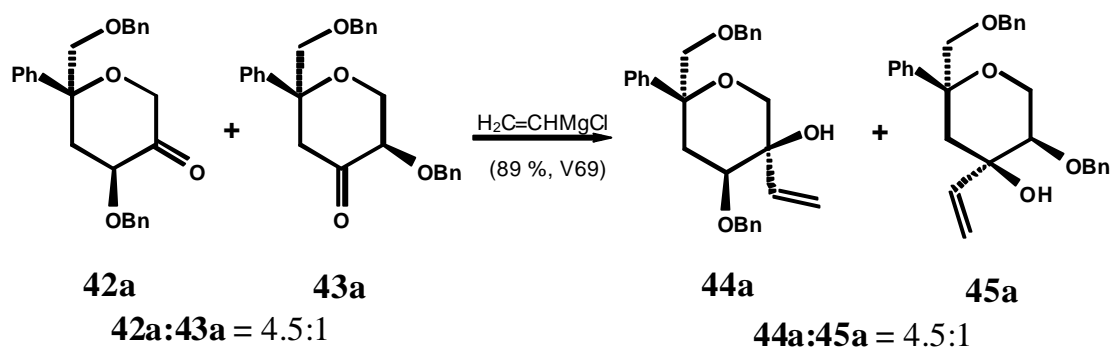


Abb. 48: Diastereoselektive Grignardreaktion

Abschließend erfolgt eine Grignardreaktion mit Vinylmagnesiumchlorid, welche durch den großen sterischen Anspruch der α -ständigen Benzyloxyfunktion für beide Verbindungen mit hoher Diastereoselektivität verläuft (die anderen Diastereomere konnten im $^1\text{H-NMR}$ nicht beobachtet werden) (Abb. 48).

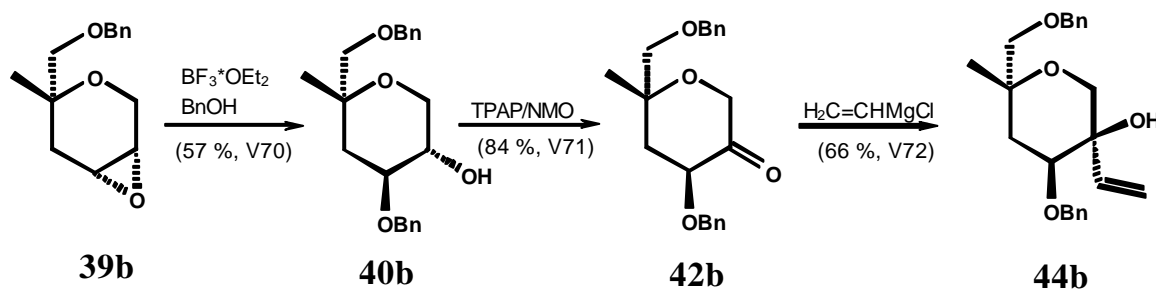


Abb. 49: Epoxidöffnung, Oxidation und Grignardreaktion

Für das Methylanalogon **39b** kann nach der Epoxidöffnung durch Säulenchromatographie das Hauptdiastereomer ($3S^*,4S^*,6R^*$)-**40b** abgetrennt werden. Die Oxidation mit TPAP/NMO verläuft mit guter Ausbeute und die abschließende Grignardreaktion verläuft erwartungsgemäß hochdiastereoselektiv und liefert das gewünschte Tetrahydropyran **44b** in ebenfalls guter Ausbeute (Abb. 49).

Die relative Stereochemie wurde durch NOESY-Experimente bestätigt (Abb. 50).

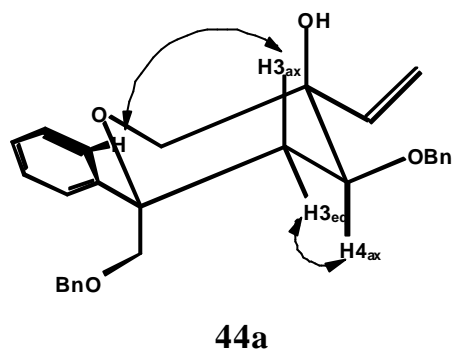


Abb. 50: Kreuzsignal im NOESY-Spektrum für **44a**

Für die Verbindung **44a** kann ein Kreuzsignal zwischen den ortho-Protonen der Phenylgruppe und dem axialen Proton am C3-Kohlenstoff beobachtet werden, welches eine Unterscheidung der beiden Protonen am C3-Kohlenstoff erlaubt. Da kein Kreuzsignal für das axiale Proton am C3-Kohlenstoff mit dem einzigen Proton am C4-Kohlenstoff beobachtet wird, dagegen aber ein Kreuzsignal für das äquatoriale Proton am C3-Kohlenstoff mit dem Proton am C4-Kohlenstoff, folgt, daß dieses Proton sich in der axialen Anordnung befinden muß.

2.3.3 Synthese spirocyclischer γ -Butyrolactone

Mit den Tetrahydropyranen **44a**, **45a**, **44b** und den Dihydropyranen **31a,b** (Kapitel 2.2.2) ist es nun möglich, spirocyclische γ -Butyrolactone herzustellen. Die Hydroformylierungsreaktionen wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis Eilbracht von Dr. R. Roggenbuck durchgeführt.⁵⁴⁾

Standardbedingungen der Hydroformylierung sind 1 mol% Rh(acac)(CO)₂, 4 mol% BIPHEPHOS,⁵⁵⁾ 10 bar CO, 10 bar H₂, 60 °C Reaktionstemperatur und Dioxan als Lösungsmittel.

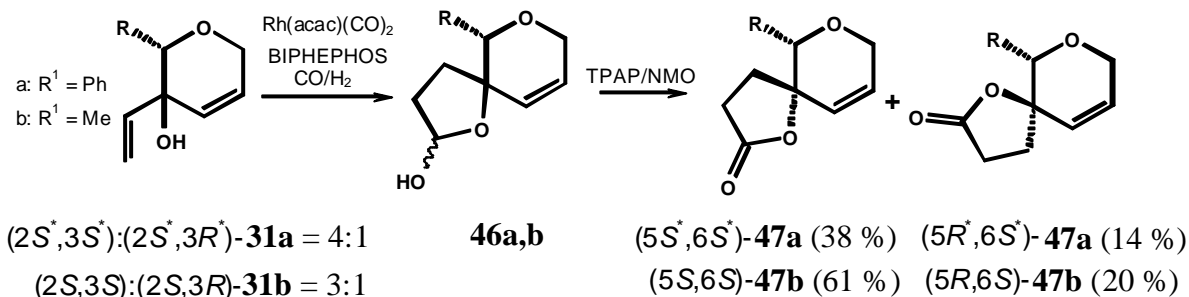


Abb. 51: Tandem-Hydroformylierung-Acetalisierung und Oxidation für **31a,b**

Die Hydroformylierung von **31a,b** verläuft chemoselektiv, da nur die exo-Vinylgruppe unter den Reaktionsbedingungen angegriffen wird, was auf die Verwendung des BIPHEPHOS-Liganden und die damit milderen Bedingungen zurückgeführt werden kann. Die so gebildeten Aldehyde reagieren sofort zu den Hemiacetalen **46a,b** weiter, welche als eine nicht trennbare Mischung von Epimeren anfallen. Die Hemiacetale können durch Signale im ¹³C-NMR-Spektrum im Bereich um 99 ppm eindeutig nachgewiesen werden. Nebenprodukte, die auf die Bildung von verzweigten Aldehyden zurückzuführen wären, konnten nicht beobachtet werden. Die Hemiacetale werden ohne weitere Aufarbeitung direkt zu den entsprechenden Lactonen mit TPAP und NMO oxidiert (Abb. 51). Über beide Stufen beträgt die Ausbeute ausgehend von **31a** 52 % und ausgehend von **31b** 81 %. Die Diastereomergemische der Verbindungen **47a,b** lassen sich leicht mittels Säulenchromatographie trennen.

Im folgenden wird die Hydroformylierung des Regioisomergemisches **44a** und **45a** untersucht.

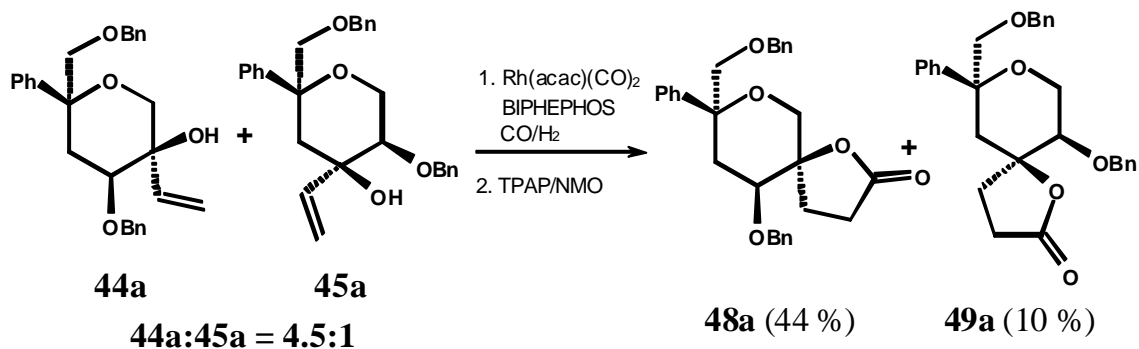


Abb. 52: Tandem-Hydroformylierung-Acetalisierung und Oxidation für **44a/45a**

Die Tandem-Hydroformylierung-Acetalisierung führt auch hier zu Hemiacetalen, welche direkt zu den Lactonen **48a** und **49a** oxidiert werden (Abb. 52). Die Ausbeute über die beiden Stufen beträgt 54 %. Desweiteren ist es möglich, das Regioisomerenproduktgemisch säulenchromatographisch zu trennen.

Zuletzt wird noch die Tandem-Hydroformylierung-Acetalisierung mit anschließender Oxidation für das Methylanalogon **44b** vorgestellt.

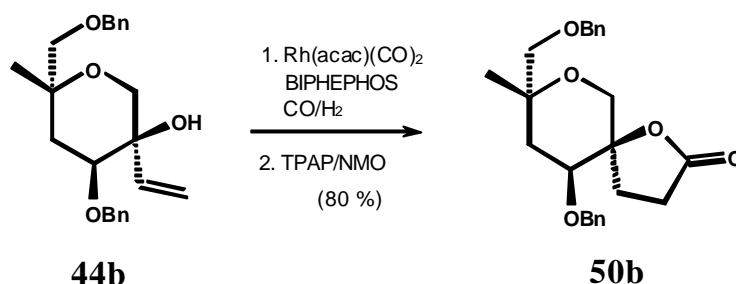


Abb. 53: Tandem-Hydroformylierung-Acetalisierung und Oxidation für **44b**

Auch für dieses Derivat erweist sich die vorgestellte Sequenz mit einer Gesamtausbeute von 80 % über beide Stufen als erfolgreich (Abb. 53). Die relative Stereochemie wurde für alle spirocyclischen Verbindungen nochmals mittels NOESY-Experimenten an den Lactonen bestätigt.

Somit hat sich die kombinierte Ringschlußmetathese-Tandem-Hydroformylierung-Acetalisierung mit anschließender Oxidation als interessante Alternative zum Aufbau von bicyclischen Spiroverbindungen mit einem Lacton und einem sechsgliedrigen Oxacyclus bewährt. Durch die Verwendung von BIPHEPHOS läßt sich die Hydroformylierungsreaktion chemoselektiv durchführen, so daß eine endocyclische Doppelbindung erhalten bleibt und für Folgechemie zur Verfügung steht. Desweiteren konnte gezeigt werden, daß die Möglichkeit besteht, spirocyclische γ -Butyrolactone zu synthetisieren, in denen sich der Verknüpfungspunkt in der 4- und 5-Position des Pyranrings befindet.

Damit ist es gelungen einen allgemeinen Zugang zu spirocyclischen γ -Butyrolactonen, zu schaffen, welche synthetisch wichtige Zwischenprodukte der synthetischen organischen Chemie sind.

2.4 Synthesen von Dihydropyranen ausgehend von α -Hydroxy-Ketonen

2.4.1 Einleitung

In den vorangegangenen Kapiteln wurden regio- und diastereoselektive Oxacyclensynthesen ausgehend von α -Hydroxycarbonsäuren vorgestellt. Prinzipiell sollten auch andere α -Hydroxycarbonylverbindungen als Ausgangsmaterialien für den Aufbau funktionalisierter Dihydropyrane geeignet sein. Eine neue Methode zum Aufbau enantiomerenreiner α -Hydroxyketone wurde von Dr. Müller *et. al.* entwickelt.

Etwa zwei Drittel der gesamten Forschung auf dem Gebiet der Biotransformation werden unter Ausnutzung von hydrolytischen Transformationen, in welche Amid- und Esterbindungen involviert sind, durchgeführt.^{56a-c)} Enzymatische kinetische Racematspaltung *via* C-C-Bindungsspaltungen sind in der Literatur eher selten vertreten.^{57a-g)} Obwohl die Enzym-katalysierte hydrolytische Spaltung einer C-C-Bindung in Nachbarschaft zu einer Carbonylfunktion in der Biochemie weit verbreitet ist, wird sie relativ selten in Biotransformationen mit isolierten Enzymen angewendet.^{58a,b)}

Mit der Benzaldehyd-Lyase (BAL), ein Thiamin-Diphosphat (ThDP) von *pseudomonas fluorescens* Biovar I, können die Acyloin-Bindungen von Benzoinderivaten katalytisch gespalten werden. Dieses wurde erstmals von Gonzáles und Vicuña berichtet.^{59a,b)} Die Abb. 54 zeigt den vorgeschlagenen Mechanismus für die BAL-katalysierte Acyloinbildung und -spaltung, basierend auf Beobachtungen mit anderen ThDP-abhängigen Enzymen.^{60a-d)} Der erste Schritt des Katalyse-Cyclus ist ein Angriff der Ylid-Form von ThDP (**A**) an den Carbonylkohlenstoff von (*R*)-Benzoin, welches zu dem Addukt **B** führt. Das Enamin **C**, welches unter Freisetzung eines Moleküls Benzaldehyd entsteht, ist ein häufig beobachtetes Intermediat für andere ThDP-abhängige Enzyme, welche die Bildung von 2-Hydroxy-Ketonen katalysieren. In Abwesenheit eines Akzeptor-Aldehyds, führt die Protonierung von **C** zu der Freisetzung von Benzaldehyd und zur Regenerierung des Ylids **A**. In Anwesenheit eines Akzeptor-Aldehyds kann das Enamin-Intermediat **C** eine C-C-Bindungsknüpfungsreaktion eingehen.

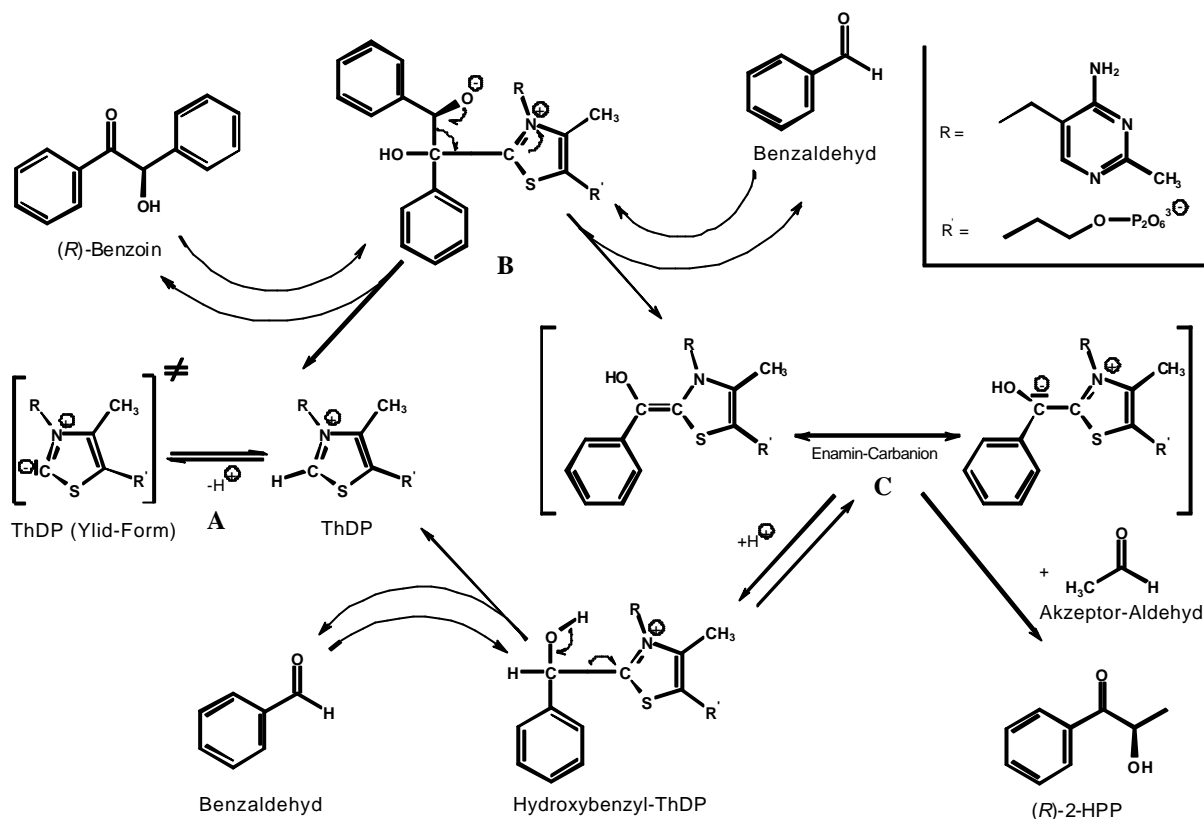


Abb. 54: Vermuteter Mechanismus für die BAL-katalysierte Acyloinbildung und -spaltung

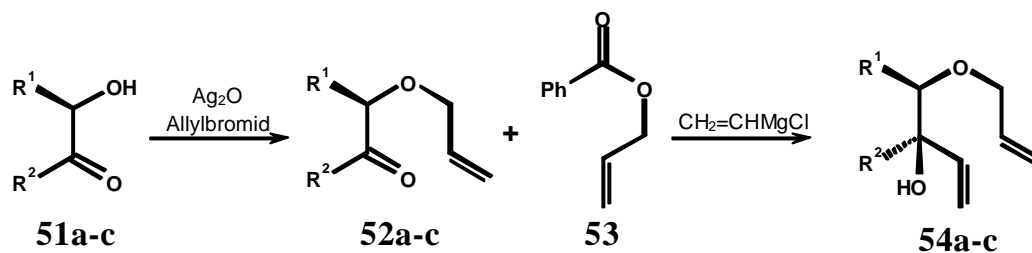
(S)-Benzoin reagiert unter den vorgestellten Bedingungen nicht. Somit ist es unter den Versuchsbedingungen zum Beispiel möglich, ausgehend von *rac*-Benzoin, (*R*)-2-Hydroxy-1-phenylpropanon (HPP) und (*S*)-Benzoin nach Säulenchromatographie in enantiomerenreiner Form ($ee > 99\%$) zu isolieren.

Diese Arbeiten wurden in Kooperation mit Dr. M. Müller (Jülich) durchgeführt, welcher freundlicherweise die enantiomerenreinen α -Hydroxy-Ketone zur Verfügung gestellt hat.⁶¹⁾

Im folgenden wird gezeigt, wie die erhaltenen α -Hydroxy-Ketone als Ausgangsmaterialien für enantiomeren- und diastereomerenreine Dihydropyrane dienen können.

2.4.2 Synthese von Ringschlußmetathesevorläufern

Geeignete Ringschlußmetathesevorläufer werden durch O-Allylierungen und anschließende Grignardreaktionen erhalten (Tab. 8).



Tab. 8: O-Allylierung und Grignardreaktion an den Benzoinderivaten

Versuch	R ¹	R ²	Edukt	Produkt	Ausbeute (%)
V73	Ph	Ph	<i>rac</i> - 51a	<i>rac</i> - 52a	99
V74a	Ar ^a	Ar ^a	(<i>R</i>)- 51b	(<i>R</i>)- 52b	99
V74b	Ar ^a	Ar ^a	<i>rac</i> - 51b	<i>rac</i> - 52b	100
V75a	Me	Ph	(<i>R</i>)- 51c	(<i>R</i>)- 52c + 53	52c (46 %) + 53 (46 %)
V75b	Me	Ph	(<i>S</i>)- 51c	(<i>S</i>)- 52c + 53	52c (47 %) + 53 (45 %)
V76	Ph	Ph	<i>rac</i> - 52a	(2 <i>R</i> [*] ,3 <i>S</i> [*])- 54a	99
V77a	Ar ^a	Ar ^a	(<i>R</i>)- 52b	(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)- 54b	79
V77b	Ar ^a	Ar ^a	<i>rac</i> - 52b	(2 <i>R</i> [*] ,3 <i>S</i> [*])- 54b	80
V78a	Me	Ph	(<i>R</i>)- 52c + 53	(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)- 54c	40 ^b
V78b	Me	Ph	(<i>S</i>)- 52c + 53	(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)- 54c	44 ^b

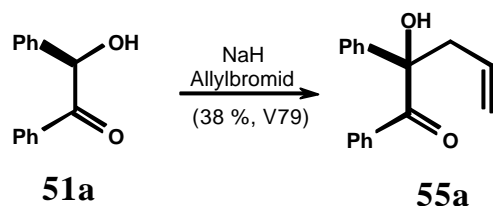
^a Ar = 3-Methoxy-phenyl; ^b nach Abtrennung von **53**

Die O-Allylierung der Benzoinderivate **51a,b** gelingt mit Ag₂O/Allylbromid in quantitativer Ausbeute. Bei den Benzoinderivaten **51c** entsteht, neben den gewünschten O-Allylierungsprodukten, auch Benzoesäureallylester (**53**) als Nebenprodukt, wobei der genaue Mechanismus für die Entstehung von **53** ungeklärt ist. Es gelingt nicht, das Nebenprodukt mittels Säulenchromatographie abzutrennen, woraufhin für diese Beispiele die Grignardreaktion mit dem Rohproduktgemisch durchgeführt wird.

Für die Allyloxyverbindungen **52a,b** gelingt die Grignardreaktion ebenfalls mit hervorragenden Ausbeuten. Die Ausbeuten für das Edukt **52c** beträgt zwischen 40 % und 44 %, allerdings kann die maximale Ausbeute für diese Reaktionen auch nur ca. 50 % betragen. Desweiteren ist es auf dieser Stufe möglich, das Nebenprodukt durch Säulenchromatographie abzutrennen. Die Grignardreaktion verläuft hochdiastereoselektiv, was auf eine 1,2-Stereoiduktion durch den sterisch anspruchsvollen R¹-Substituenten zurückzuführen ist. Demnach greift das Grignardreagenz von der sterisch weniger gehinderten Seite die Carbonylfunktion an.

Die relative Stereochemie wird durch NOESY-Experimente aufgeklärt, welche erst später an den Dihydropyranen durchgeführt werden.

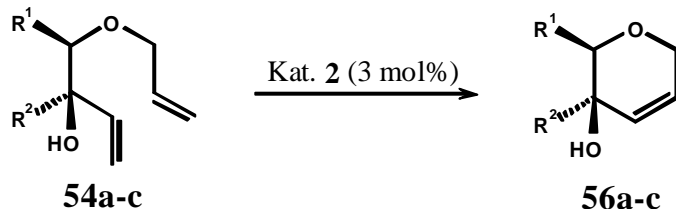
Um zu überprüfen, ob man bei den racemischen Edukten auf Ag₂O verzichten kann, wird exemplarisch die O-Allylierung von *rac*-**51a** mit NaH und Allylbromid wiederholt (Abb. 55).

**Abb. 55:** Versuchte O-Allylierung von **51a**

Als einziges Produkt kann nicht das O-Allylierungsprodukt, sondern nur das Produkt **55a** einer Wittigumlagerung isoliert werden. Somit finden Wittigumlagerungen unter stark basischen Bedingungen nicht nur für α -Hydroxycarbonsäuren, sondern auch für α -Hydroxyketone statt.

2.4.3 Synthese hochfunktionalisierter Dihydropyrane

Die synthetisierten Diene **54a-c** werden mittels Ringschlußmetathese zu Dihydropyranen umgesetzt. Standardbedingungen bei der Ringschlußmetathese sind 3 mol% des Grubbs-Katalysators **2**, DCM als Lösungsmittel und eine Reaktionstemperatur von 20 °C.

**Tab. 9:** Ringschlußmetathese

Versuch	R ¹	R ²	Edukt	Produkt	Ausbeute (%)
V80	Ph	Ph	(2 <i>R</i> [*] ,3 <i>S</i> [*])- 54a	(2 <i>R</i> [*] ,3 <i>S</i> [*])- 56a	90
V81a	Ar ^a	Ar ^a	(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)- 54b	(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)- 56b	79
V81b	Ar ^a	Ar ^a	(2 <i>R</i> [*] ,3 <i>S</i> [*])- 54b	(2 <i>R</i> [*] ,3 <i>S</i> [*])- 56b	90
V82a	Me	Ph	(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)- 54c	(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)- 56c	86
V82b	Me	Ph	(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)- 54c	(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)- 56c	80

^a Ar = 3-Methoxy-phenyl

Der Tab. 9 kann man entnehmen, daß sich die Ringschlußmetathese für den Aufbau von hochfunktionalisierten enantiomerenreinen Dihydropyranen sehr gut eignet. Die Ausbeuten liegen ohne Ausnahme in sehr guten Bereichen.

Die relative Stereochemie kann auf der Stufe der Dihydropyrane mittels NOESY-Experimente ermittelt werden (Abb. 56)

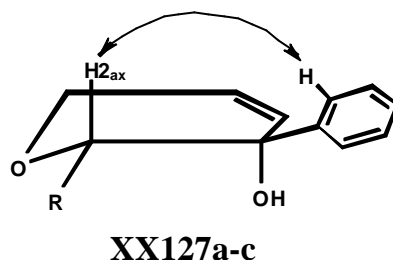


Abb. 56: NOE- Wechselwirkungen für **56a-c**

In eindimensionalen NOE-Experimenten können Wechselwirkungen zwischen dem Proton H_{2ax} und den ortho-Protonen der äquatorialen Phenylgruppe beobachtet werden.

Für den Aufbau von enantiomeren- und diastereomerenreinen Dihydropyranen, haben sich nun neben den bereits in Kapitel 2.2 gezeigten α -Hydroxycarbonsäuren auch α -Hydroxyketone als geeignete Ausgangsmaterialien erwiesen. Wie zuvor für die α -Hydroxycarbonsäuren beobachtet, finden bei dem Versuch der O-Allylierung von α -Hydroxyketonen unter basischen Bedingungen ebenfalls O-Allylierungs-Wittigumlagerungs-Sequenzen statt, so daß racemische Allylcarbinole erhalten werden.

2.5 Stereoselektive Synthesen mittels chiraler Auxiliare

2.5.1 Einleitung

Stereoselektive Synthesen mittels chiraler Auxiliare zur Darstellung enantiomerenreiner Verbindungen würden sich einerseits dazu eignen, einen allgemeinen Zugang zu α -Hydroxy-Carbonylverbindungen zu schaffen, andererseits könnten durch eine Kombination von durch solche stereoselektiven Synthesen erhaltenen enantiomerenreinen Diensystemen und anschließender Ringschlußmetathese die bereits vorgestellten racemischen Synthesen enantiomerenrein durchgeführt werden.

Daß diese Kombination problemlos anwendbar ist, konnte Crimmins *et. al.* mit der Synthese enantiomerenreiner sechs-, sieben-, acht- und neungliedriger Oxacyclen mittels stereoselektiver Aldoladdition mit Acrolein zeigen (Abb. 57).^{62a,b)}

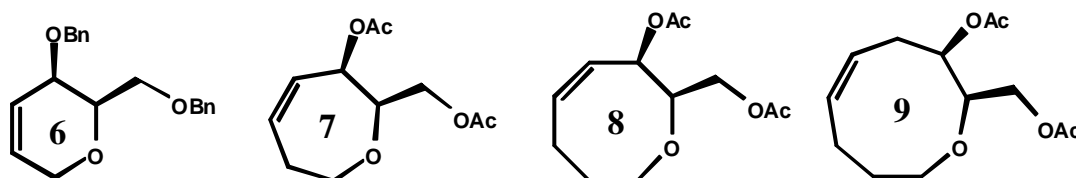


Abb. 57: Synthetisierte Oxacyclen mittels chiraler Auxiliare und Ringschlußmetathese

Mit dieser Methodik gelang die Synthese der marinen Naturstoffe Laurencin und Obtusenyn (Abb. 58).^{63a,b)}

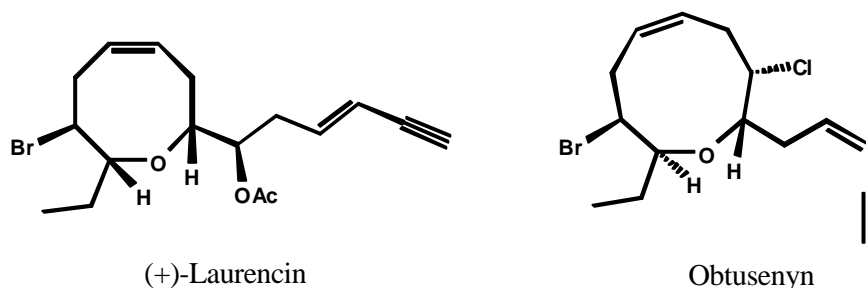


Abb. 58: Naturstoffe, die durch die vorgestellte Methodik aufgebaut wurden

Mit den synthetisierten sechsgliedrigen Oxacyclen, den Dihydropyranen, sollte prinzipiell ein Zugang zu den Pseudomonasäuren gegeben sein. Pseudomonasäuren gehören zur Familie der C-glyco-pyranosiden Antibiotika, erzeugt von *pseudomonas fluorescens*, und sind potente Inhibitoren von Gram-positiven aeroben Bakterien.⁶⁴⁾

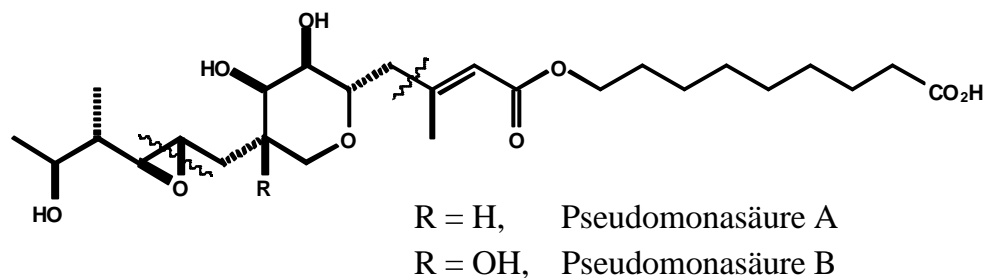


Abb. 59: Pseudomonasäuren A und B

Betrachtet man die retrosynthetischen Schnitte in Abb. 59, so kann man Pseudomonasäuren auf vereinfachte Dihydropyrane zurückführen, welche über eine Ireland-Claisen-Umlagerung aufgebaut werden können.

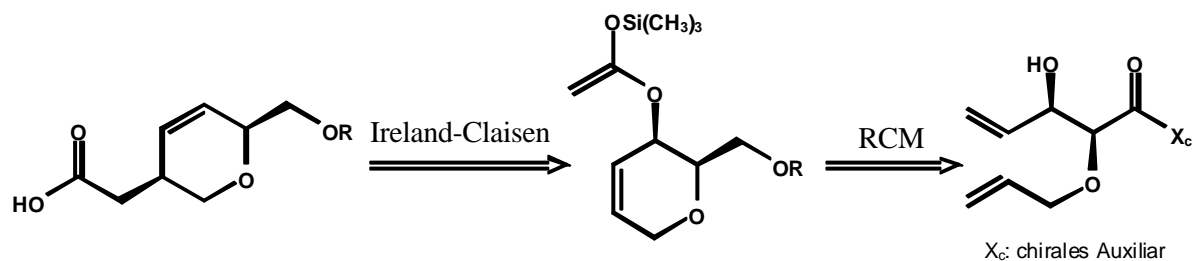


Abb. 60: Retrosynthetische Vorüberlegungen für die Synthese von Pseudomonasäuren

Diese würde zu einem Dihydropyran mit Funktionalitäten sowohl in 2-, als auch in 3-Position des Pyranrings führen. Solche Dihydropyrane können durch Ringschlußmetathese und stereoselektive Aldoladdition mit Acrolein aufgebaut werden (Abb. 60).

Ein anderes Anwendungsgebiet chiraler Auxiliare stellt die enantiomerenreine Synthese der Ester **2a,b** dar, deren racemische Synthese bereits im Kapitel 2.1 beschrieben wurde (Abb. 61).

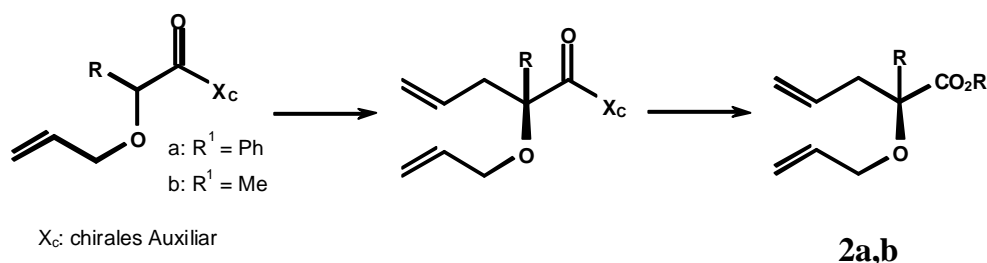


Abb. 61: Enantiomerenreine Edukte **2a,b** unter Verwendung chiraler Auxiliare

Als problematisch könnte sich hier allerdings der Aufbau eines quartären Zentrums mittels stereoselektiver Alkylierung herausstellen. In der Literatur sind keine Beispiele für derartige Reaktionen bekannt. Im allgemeinen ist der Rest R in solchen Fällen ein Proton. Ist der Rest

R, wie in diesen Beispielen gezeigt, kein Proton, so könnte man das Edukt der stereoselektiven Alkylierung in racemischer Form einsetzen und durch die mechanismusbedingte Enolisierung, bei der anschließenden Alkylierung diastereomerenreines Produkt erzeugen (Abb. 62).

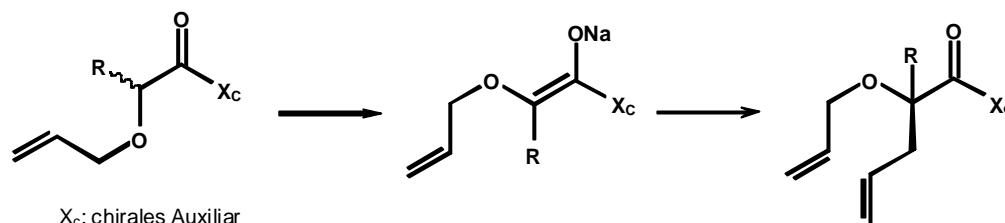


Abb. 62: Stereoselektive Synthese ausgehend von racemischen Edukten

Desweiteren soll die Synthese von Divinyl- und Diallylcarbinolen mittels chiraler Auxiliare untersucht werden. Es besteht die Möglichkeit, das acylierte Auxiliar nach der stereoselektiven Reaktion durch basische Hydrolyse^{65a,b}, Veresterung und anschließender Grignardreaktion in insgesamt drei Stufen zu den gewünschten Produkten umzusetzen. In der Literatur sind zwei Beispiele bekannt, bei denen ausgehend von acylierten Auxiliaren direkt Carbinole erhalten werden. Zum einen wird ein achirales benzyliertes Oxazolidinon durch Addition eines Allylzinkreagenzes zu einem Diallylcarbinol in hervorragender Ausbeute umgesetzt.⁶⁶ Zum anderen ist eine Abspaltung eines Oppolzer-Auxiliars bekannt, bei der ein tertiärer Alkohol erzeugt wird (Abb. 63).⁶⁷

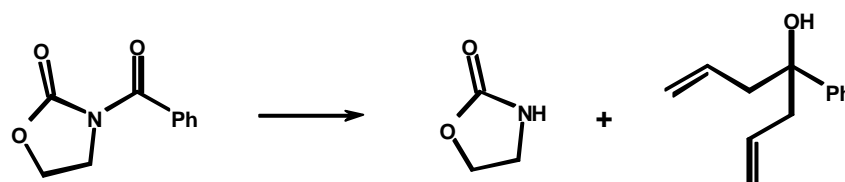
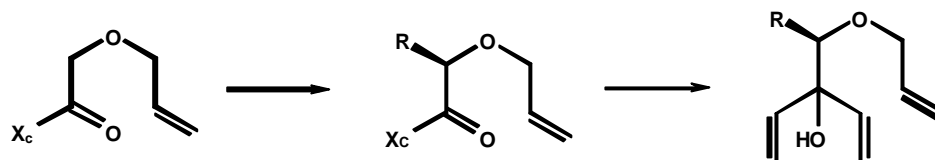


Abb. 63: Abspaltung eines Oxazolidinons mittels Addition einer Organometallverbindung

Betrachtet man dieses Ergebnis stellt sich die Frage, ob man diese Beobachtungen auf die verwendeten acylierten chiralen Auxiliare übertragen kann. Wäre dieses der Fall, so hätte man einerseits eine neue Abspaltungsmethode für Auxiliare gefunden, und andererseits einen neuen und zugleich enantiomerenreinen Zugang zu Vorläufern für diastereoselektive Ringschlußmetathesen geschaffen (Abb. 64).



X_c : chirales Auxiliär

Abb. 64: Mögliche Synthese von enantiomerenreinen Divinylcarbinolen

Der Rest R, der für die in Kapitel 2.2 gezeigten Synthesen stets eine Methyl- oder Phenylgruppe gewesen ist, könnte über die gezeigte Synthese durch beliebige Reste ersetzt werden. Somit könnte der Einfluß weiterer funktioneller Gruppen auf die Diastereoselektivität der Ringschlußmetathese näher untersucht werden.

Andererseits wären die durch Abspaltung mit einem Allylgrignardreagenz erzeugten Diallylcarbinole hervorragend geeignete Edukte zur Synthese von enantiomerenreinen Cyclopentadienen, wenn es gelänge aus den intermediär gebildeten Cyclopentenolen racemisierungsfrei Wasser zu eliminieren (Abb. 65).

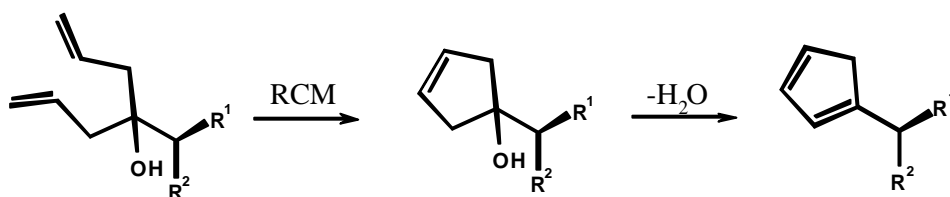


Abb. 65: Mögliche Synthese von enantiomerenreinen Cyclopentadienen

Desweiteren sind enantiomerenreine Cyclopentadiene mit chiralen Seitenketten interessante Ligandensysteme für Übergangsmetallkomplexe (Abb. 66).⁶⁸⁾

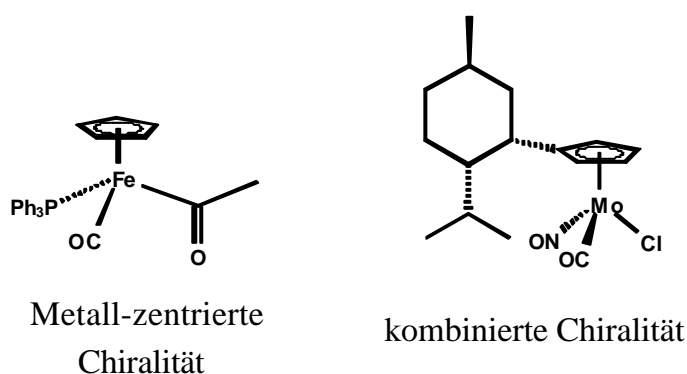
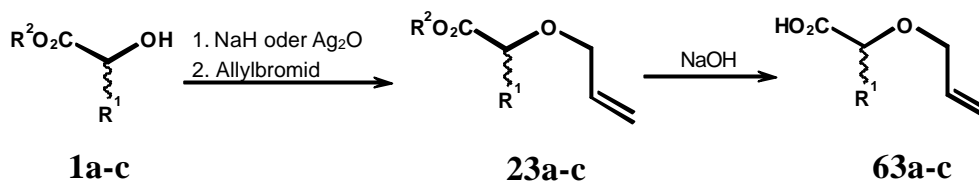


Abb. 66: Metall-zentrierte und kombinierte Chiralitäten

2.5.3 Synthese der Carbonsäuren

Um die im vorangegangenen Kapitel synthetisierten chiralen Auxiliare am Stickstoff zu acylieren, werden entweder Säurechloride, oder aber freie Carbonsäuren benötigt. In diesem Kapitel wird die Synthese aller verwendeten, nicht käuflichen Carbonsäuren gezeigt.



Tab. 10: Synthese freier α -Hydroxycarbonsäuren

Versuch	R ¹	R ²	Edukt	Produkt	Ausbeute (%)
V40 ^a	Ph	-CO ₂ Me	<i>rac</i> - 1a	<i>rac</i> - 23a	99
V41a ^a	Me	-CO ₂ Et	(<i>S</i>)- 1b	(<i>S</i>)- 23b	90
V41b ^b	Me	-CO ₂ Et	(<i>S</i>)- 1b	<i>rac</i> - 23b	56
V88 ^b	H	-CO ₂ Bu	1c	23c	74
V89	Ph	-CO ₂ Me	<i>rac</i> - 23a	<i>rac</i> - 65	84
V90a	Me	-CO ₂ Et	(<i>S</i>)- 23b	(<i>S</i>)- 63b	76
V90b	Me	-CO ₂ Et	<i>rac</i> - 23b	<i>rac</i> - 63b	83
V91	H	-CO ₂ Bu	23c	63c	71

^a mit Ag₂O; ^b mit NaH

Die O-Allylierung der Verbindungen **1a-c** gelingt in sehr guten bis mittelmäßigen Ausbeuten. Um bei der O-Allylierung der Verbindung **1a** eine Wittigumlagerung zu vermeiden, wird mit Silberoxid allyliert.⁴⁰⁾ Bei der enantiomerenreinen Darstellung von (*S*)-**23b** muß ebenfalls mit Silberoxid gearbeitet werden, um eine Racemisierung zu umgehen. Um eine Racemisierung zu erreichen, kann unter basischen Bedingungen mit NaH gearbeitet werden (V41b). Die basische Verseifung mit Natronlauge liefert die Carbonsäuren **63a-c** in guter Ausbeute (Tab. 10).

Zur Darstellung einer β -Hydroxycarbonsäure bietet sich die Michael-Addition von Allylalkohol an Methylacrylat mit anschließender saurer Hydrolyse an (Abb. 69).⁷¹⁾

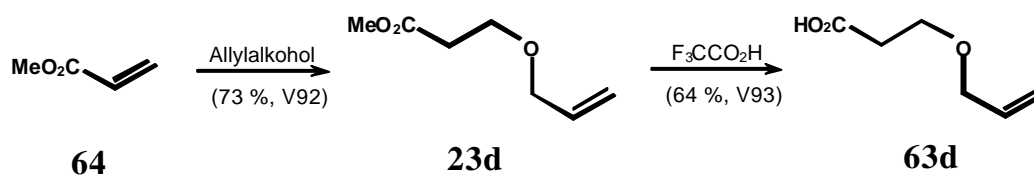


Abb. 69: Synthese einer β -Hydroxycarbonsäure

2.5.4 N-Acylierung chiraler Auxiliare

Da die Reaktivität der Carbonylfunktionen in den synthetisierten Carbonsäuren für eine Acylierung nicht ausreicht, müssen diese erst in Säurechloride oder Säureanhydride überführt werden. Hierbei bietet sich für die Bildung der gemischten Säureanhydride eine *in situ* Generierung an,^{72a,b)} wohingegen für die Synthese von Säurechloriden Standardbedingungen verwendet werden.

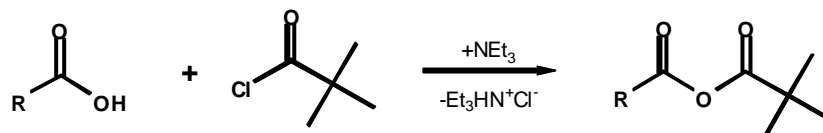
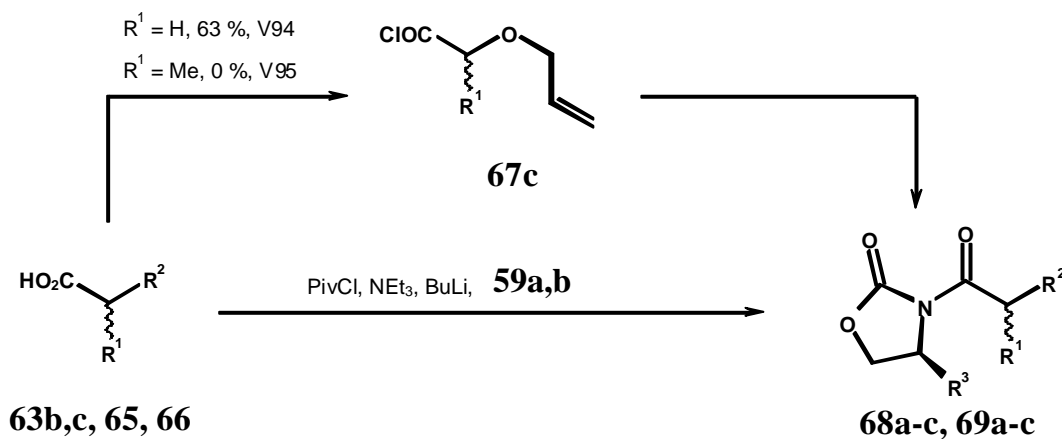


Abb. 70: *In situ* Generierung von Säureanhydriden

Durch Umsetzung der Carbonsäuren mit Pivalinsäurechlorid entstehen gemischte Säureanhydride, wobei ein nucleophiler Angriff auf den α -ständigen Carbonylkohlenstoff zur tert-Butylgruppe durch sterische Abschirmung so stark benachteiligt ist, daß man unter normalen Umständen nur Spuren dieser Produkte finden kann (Abb. 70).

Welche dieser beiden Methoden zu favorisieren ist, soll an der N-Acylierung der Evans-Auxiliare gezeigt werden. Desweiteren werden beide synthetisierten Evans-Auxiliare vergleichend eingesetzt.



Tab. 11: N-Acylierung von Evans-Auxiliaren

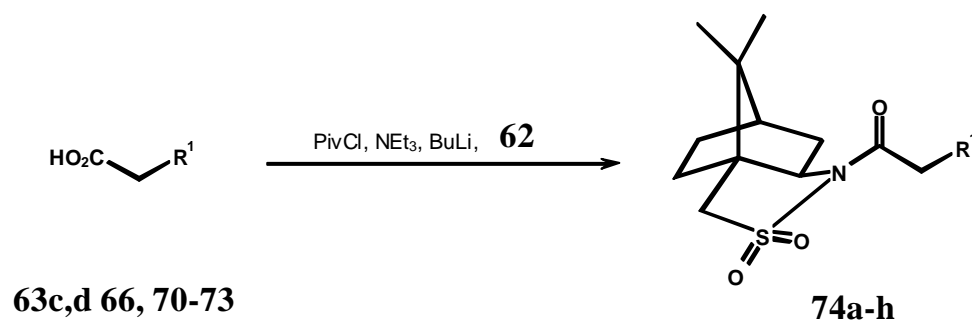
Versuch	Edukt	Produkt	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute (%)
V96	<i>rac</i> - 65	68a	-Ph	-OAllyl	-CH(CH ₃) ₂	57 ^a
V97	<i>rac</i> - 63b	68b	-Me	-OAllyl	-CH(CH ₃) ₂	71 ^a
V98a	(<i>S</i>)- 63b	(<i>S,R</i>)- 69a	-Me	-OAllyl	-CH ₂ Ph	74
V98b	<i>rac</i> - 63b	69a	-Me	-OAllyl	-CH ₂ Ph	80 ^a
V99a	63c	68c	-H	-OAllyl	-CH(CH ₃) ₂	50
V99b	67c	68c	-H	-OAllyl	-CH(CH ₃) ₂	52
V100	63c	69b	-H	-OAllyl	-CH ₂ Ph	78
V101	66	69c	-H	-Me	-CH ₂ Ph	62

^a dr=1:1

Die Säurechloridherstellung ausgehend von **63c** mit Thionylchlorid gelingt mit guter Ausbeute, wohingegen die Darstellung ausgehend von **63b** nicht gelingt. Hier kann nicht das gewünschte Produkt, sondern nur *rac*-2-Allyloxy-propionsäure-allylester (**67b**) isoliert werden. Wie man Tab. 11 entnehmen kann, ist die Ausbeute für die Darstellung von **68c** über *in situ* erzeugtes Anhydrid ausgehend von **63c**, mit der Ausbeute für das zuerst erzeugte und isolierte Säurechlorid **67c** mit anschließender Acylierung vergleichbar. Deswegen wird in allen folgenden Reaktionen von der Darstellung und der recht unangenehmen Isolierung der Säurechloride abgesehen. Stattdessen wird die *in situ* Erzeugung von Anhydriden bevorzugt. Dementsprechend können alle folgenden Synthesen um einen Schritt verkürzt werden. Bei der Verwendung racemischer Edukte können Diastereomergemische mit einem erwarteten Verhältnis von dr = 1:1 isolieren werden.

Weiterhin können auch schon erste Aussagen über die verwendeten Auxiliare gemacht werden. Das Oxazolidinon **59a**, welches eine Isopropylgruppe in 4-Position trägt, liefert bei den beschriebenen N-Acylierungen nur mittelmäßige Ausbeuten. Dagegen liefert das Oxazolidinon **59b**, welches eine Benzylgruppe in 4-Position trägt, signifikant bessere Ausbeuten.

Das Oppolzer-Sultam **62** wird aus den bereits oben erwähnten Gründen nur über die gemischten Anhydride acyliert.



Tab. 12: N-Acylierung von Oppolzer-Sultamen

Versuch	Edukt	Produkt	R ¹	Ausbeute (%)
V102	66	74a	-Me	83
V103	70	74b	-OMe	98
V104	71	74c	-Allyl	94
V105	63c	74d	-OAllyl	80
V106	72	74e	-CH=CH ₂	20 ^a
V107	73	74f	-CH ₂ -CO ₂ Me	64
V108	63d	74g	-CH ₂ OAllyl	70

^a abgebildetes Produkt ist nur das Nebenprodukt

Für alle Reaktionen liefert die Methodik mit *in situ* erzeugten gemischten Anhydriden gute bis sehr gute Ausbeuten (Tab. 12). Alle Produkte sind kristalline Feststoffe, die entweder durch Umkristallisation oder Flashchromatographie leicht gereinigt werden können. Bei der Acylierung mit Vinylessigsäure **72** ist das abgebildete Produkt nur das Nebenprodukt der Reaktion. Das Hauptprodukt ist das Isomere **74h**, bei dem eine Doppelbindungsverschiebung zu einem konjugierten System stattfindet (**74h**: **74e** = 2.2.:1, Ausbeute 64 %).

Mit den so synthetisierten acylierten Auxiliaren, sind nun eine Reihe von asymmetrischen Synthesen möglich. Durch die Verwendung der Evans-Auxiliare **59a,b** und des Oppolzer-Sultams **62** sollte nach Abspaltung der Auxiliare die Synthese beider Enantiomere möglich sein.

2.5.5 Stereoselektive Alkylierungen

Zu Beginn dieses Kapitels werden die Mechanismen der stereoselektiven Alkylierungen näher erläutert.

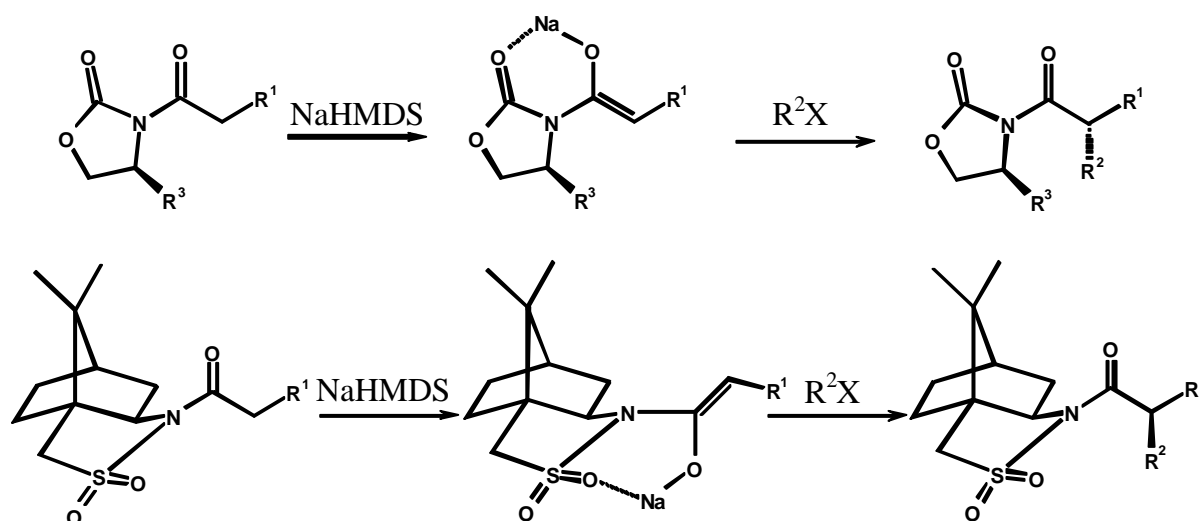
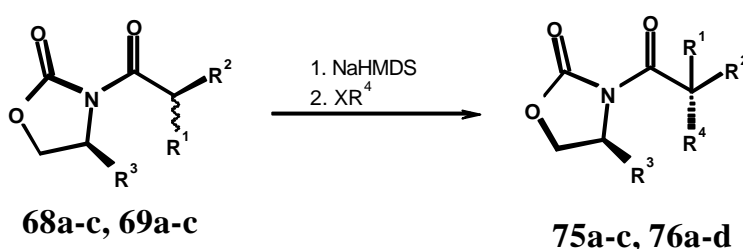


Abb. 71: Mechanismen der stereoselektiven Alkylierung

Im ersten Schritt erfolgt eine Enolatbildung mittels NaHMDS, wobei ausschließlich das *Z*-Enolat gebildet wird. Die Komplexbildung der Sauerstoffatome durch Na^+ schränkt zudem die freie Drehbarkeit um die Doppelbindung ein, wobei die in dem Auxiliar enthaltene Chiralität bestimmend dafür ist, welche der beiden diastereotopen Seiten des Enolats abgeschirmt wird. Nun erfolgt der Angriff eines Elektrophils R^2 von der weniger abgeschirmten diastereotopen Seite, wobei bei den hier verwendeten Evans- und Oppolzer-Auxiliaren komplementäre Ergebnisse erzielt werden (Abb. 71).

Zuerst werden die Evans-Auxiliare vergleichend eingesetzt (Tab. 13).



Tab. 13: Stereoselektive Alkylierungen von Evans-Auxiliaren

Versuch	Edukt	Produkt	R^1	R^2	R^3	R^4	Ausbeute (%)
V109	68a ^a	75a	-Ph	-OAllyl	-CH(CH ₃) ₂	-Allyl	0 ^b
V110	68b ^a	75b	-Me	-OAllyl	-CH(CH ₃) ₂	-Allyl	21
V111a	69a ^a	76a	-Me	-OAllyl	-CH ₂ Ph	-Allyl	28
V111b	69a ^c	76a	-Me	-OAllyl	-CH ₂ Ph	-Allyl	35
V112	68c	75c	-H	-OAllyl	-CH(CH ₃) ₂	-Allyl	29
V113	69b	76b	-H	-OAllyl	-CH ₂ Ph	-Allyl	62
V114	69c	76c	-H	-Me	-CH ₂ Ph	-Allyl	65
V115	69c	76d	-H	-Me	-CH ₂ Ph	-Bn	55

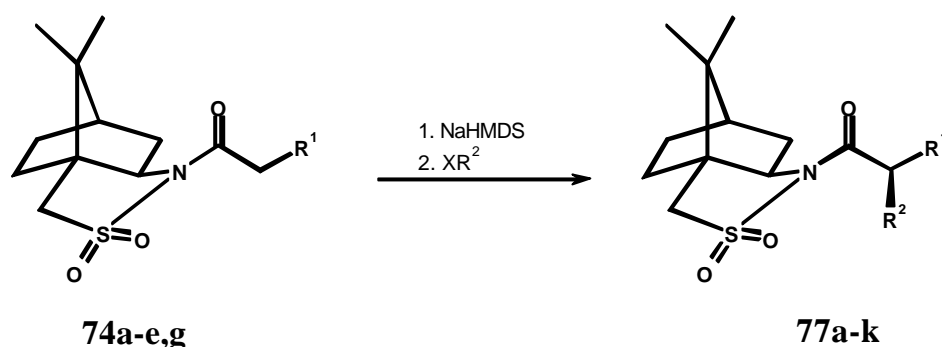
^a dr = 1:1; ^b 47 % Ausbeute an Benzoesäureallylester **53**, ^c diastereomerenrein eingesetzt

Standardreagenzien für die Alkylierung sind NaHMDS und Allyliodid. Ein Austausch der Base durch BuLi, und des Alkylierungsreagenzes durch Allylbromid gelingt für diese Reaktionen nicht. Entweder werden die Edukte zerstört (das Auxiliar spaltet sich wieder ab), oder aber es ist kein Umsatz zu beobachten. Bei dem Einsatz der (*S*)-Oxazolidinone **59a,b** entstehen durch die Alkylierungen Verbindungen mit einer *R*-Konfiguration in der α -Position zum Carbonylkohlenstoff.⁷³⁾ Bei der Alkylierung von **68a** kann keine Reaktion beobachtet werden. Statt des erwarteten Produkts können 47 % eines Abspaltungsprodukts, Benzoesäureallylester (**53**) isoliert werden. Auch mehrfache Wiederholungen unter geänderten Versuchsbedingungen (andere Temperaturbereiche) ergeben nur das Abspaltungsprodukt **53**. Für die Edukte **68b** und **69a**, die als Diastereomergemisch im Verhältnis 1:1 eingesetzt werden, können die gewünschten diastereomerenreinen Produkte

75b und **76a** in schlechter Ausbeute isoliert werden. Ebenfalls kann durch die Aufarbeitung kein Edukt zurückgewonnen werden. Einerseits liegt die Vermutung nahe, daß die Allylierung des Enolat-Intermediats sehr langsam verläuft, und somit das Edukt sich zersetzen kann. Andererseits könnte die geringe Ausbeute auch auf die signifikant bevorzugte Deprotonierung eines Diastereomers zurückzuführen sein. Um diese Aussage zu überprüfen wird die Verbindung **69a** enantiomeren- und diastereomerenrein eingesetzt. Abhängig davon welches Diastereomer eingesetzt wird, sollte nun entweder eine Ausbeute über 50 % beobachtet werden, damit ausgeschlossen werden kann, daß nur ein Diastereomer deprotoniert wird, oder aber man sollte überhaupt kein Produkt beobachten. Allerdings können durch diesen Ansatz nur 35 % des Produkts isoliert werden, welches ohne weiteres mit den anderen Ansätzen vergleichbar ist. Somit lassen sich keine genauen Aussagen über die niedrigen Ausbeuten treffen. Allerdings konnte zum ersten Mal über eine stereoselektive Alkylierung acylierter Oxazolidinone stereoselektiv quartäre Zentren erzeugt werden.

Bei den Edukten **68c**, **69b** und **69c**, die in der α -Position zur Carbonylfunktion keinen tertiären, sondern einen sekundären Kohlenstoff tragen, verläuft die Reaktion mit guten Ausbeuten. Lediglich bei der Verwendung des Oxazolidinons **59a**, welches eine Isopropylgruppe in 4-Position trägt, ist die Ausbeute mit 29 % signifikant schlechter. Auch hier zeigt sich die Überlegenheit des Evans-Auxiliars **59b** mit der Benzylgruppe in 4-Position für die vorgestellten Synthesen. Neben Allyliodid als Alkylierungsreagenz, wird noch Benzylbromid erfolgreich eingesetzt.

Bei den acylierten Oppolzer-Sultamen werden Alkylierungen mit Allyliodid, Benzylbromid und Bromessigester vorgestellt (Tab. 14). Durch den Einsatz des Oppolzer-Auxiliars **62** entstehen durch Alkylierung Verbindungen mit einer *S*-Konfiguration in der α -Position zum Carbonylkohlenstoff (einzige Ausnahme ist die Verbindung **77k**).⁷⁴⁾

**Tab. 14:** Stereoselektive Alkylierungen von Oppolzer-Sultamen

Versuch	Edukt	Produkt	R ¹	R ²	Ausbeute (%)
V116	74d	77a	-OAllyl	-Allyl	63
V117	74d	77b	-OAllyl	-CH ₂ COOEt	64
V118	74d	77c	-OAllyl	-Bn	0
V119	74a	77d	-Me	-Allyl	53
V120	74a	77e	-Me	-CH ₂ COOEt	51
V121	74b	77f	-OMe	-Allyl	63
V122	74b	77g	-OMe	-Bn	44
V123	74c	77h	-Allyl	-Bn	65
V124	74c	77i	-Allyl	-CH ₂ COOEt	62
V125	74e^a	77j	-CH=CH ₂	-CH ₂ COOEt	56
V126	74g	77k	-CH ₂ OAllyl	-Allyl	50

^a eingesetzt als Gemisch (**74h**: **74e**= 2.2.:1).

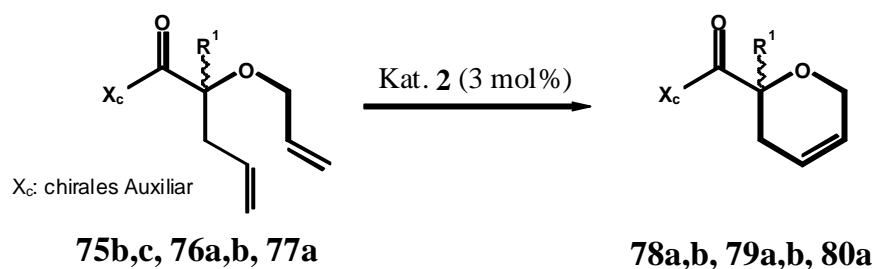
Die Alkylierungen der acylierten Oppolzer-Sultame, die alle in der α -Position zur Carbonylfunktion einen sekundären Kohlenstoff besitzen, gelingen mit mittelmäßigen bis guten Ausbeuten. Alle Produkte sind kristalline Feststoffe, welche durch Flashchromatographie leicht zu reinigen sind. Allerdings gelingt die stereoselektive Benzilylierung von **74d** nicht. Die Variation des Temperaturbereichs führt auch hier nicht zu dem gewünschten Ergebnis.

Für den letzten Eintrag in der Tab. 14 wird ein Isomerengemisch von **74h** und **74e** eingesetzt (**74h**: **74e**= 2.2.:1), allerdings wird durch die Enolisierung mit NaHMDS ein einheitliches Intermediat gebildet. Somit kann für diese Reaktion nur das gewünschte Produkt **77j** isoliert werden.

2.5.6 Synthese von Dihydropyranen mit acylierten Auxiliaren

Da durch reduktive Abspaltung der Auxiliare für die meisten der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Diene leicht-flüchtige Verbindungen entstehen, ist es notwendig zu überprüfen, ob die Ringschlußmetathese auch mit den noch an das Auxiliar gebundenen Dienen funktioniert. Es sind einige Beispiele für Ringschlußmetathesen von Oxazolidinon-

Derivaten in den letzten Jahren publiziert worden.^{63b)} Diese beinhalten Cyclopentene, Cyclohexene und mittelgroße Ring-Ether, jedoch keine Dihydropyrane.



Tab. 15: Ringschlußmetathesen von an Auxiliare gebundenen Dienen

Versuch	Edukt	Produkt	X _c	R ¹	Ausbeute (%)
V127	75b	78a	EA (^t Pr)	Me	76
V128	76a	79a	EA (Bn)	Me	80
V129	75c	78b	EA (^t Pr)	H	80
V130	76b	79b	EA (Bn)	H	77
V131	77a	80a	OA	H	83

In allen hier vorgestellten Reaktionen gelingt die Ringschlußmetathese in Gegenwart von 3 mol% **2** in guten bis sehr guten Ausbeuten (Tab. 15). Inhibierung des Ru-Katalysators **2** durch Chelatisierung mit Carbonyl- oder anderen polaren funktionellen Gruppen findet für diese Beispiele offenbar nicht statt. Bei dem Versuch V131 wird zum ersten Mal eine Ringschlußmetathese in Gegenwart eines Oppolzer-Auxiliars beobachtet.

Alternativ können ungesättigte Oxacyclen mit hoher Diastereoselektivität durch Hetero-Diels-Alder-Reaktionen von Glyoxylaten hergestellt werden, die Oppolzer-Auxiliare tragen.^{75a-c)}

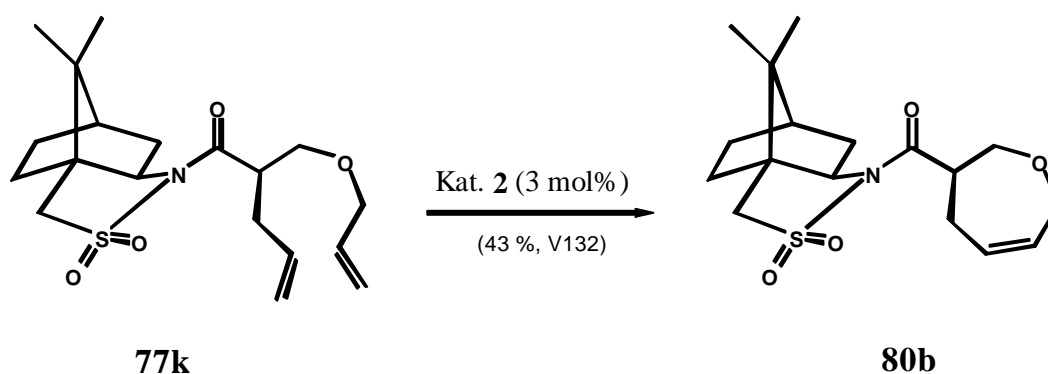


Abb. 72: Synthese eines Oxepins

Ausgehend von dem Dien **77k** ist die Synthese eines Oxepins möglich, welches auch mit mäßiger Ausbeute gelingt (Abb. 72).

Für die Verbindung **79b** wird die reduktive Abspaltung des Auxiliars mit LiAlH_4 näher betrachtet.

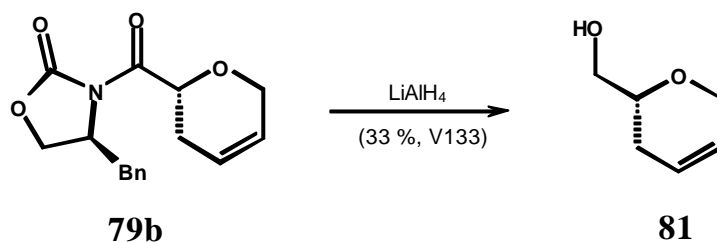


Abb. 73: Reduktive Abspaltung mit LiAlH_4

Das gewünschte Produkt wird nur in geringer Ausbeute erhalten, was auf eine hohe Flüchtigkeit des Dihydropyrans **81** zurückzuführen ist (Abb. 73). Deshalb ist es empfehlenswert, erst noch weitere Funktionalisierungen vor der Abspaltung des Auxiliars durchzuführen. Aus diesen Gründen wird nun versucht eine in unserer Gruppe entwickelte Epoxidierung/Umlagerungssequenz zur Synthese cyclischer Enolether anzuwenden.^{75d)}

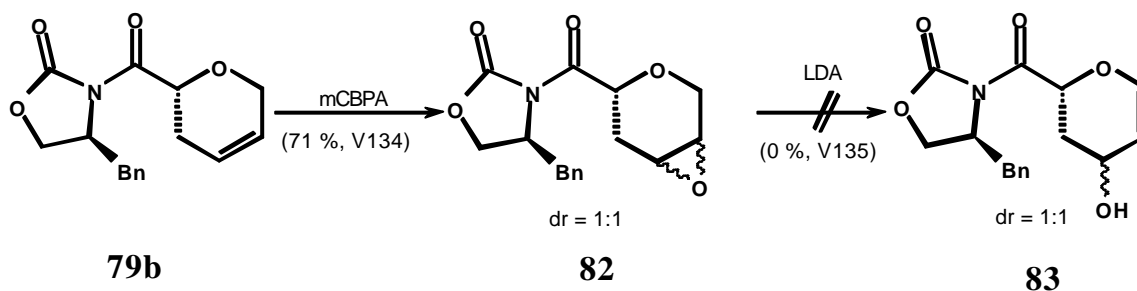


Abb. 74: Versuchte Darstellung eines Enolethers

Die Epoxidierung mit mCPBA gelingt mit 71 % Ausbeute, allerdings ist keinerlei Diastereoselektivität zu beobachten ($\text{dr} = 1:1$). Die folgende baseninduzierte Umlagerung mit LDA schlägt völlig fehl (Abb. 74). Es können weder Produkt noch Edukt isoliert werden, sondern nur Fragmente, die auf eine Abspaltung des Auxiliars zurückzuführen sind. Somit scheint die Synthese von Glycalen, die Auxiliare enthalten, über diesen Syntheseweg nicht möglich. Dementsprechend ist es hier sinnvoller, die Auxiliare auf einer früheren Stufe abzuspalten.

2.5.7 Versuche zur stereoselektiven Synthese von Pseudomonasäuren

Um einen Zugang zu Pseudomonasäuren zu schaffen, wird das acylierte Evans-Auxiliar **69b** mit Bu_2BOTf und Acrolein in einer Aldol-Addition umgesetzt (Abb. 75).

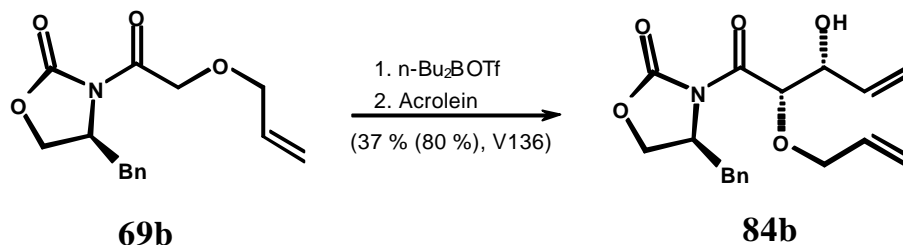


Abb. 75: Aldol-Addition mit Acrolein an einem Evans-Auxiliar

Die Ausbeute für das isolierte syn-Produkt **84b** beträgt 37 %, allerdings ist der Umsatz für diese Reaktion nicht vollständig. So können ebenfalls ca. 50 % nicht umgesetztes Edukt zurückgewonnen werden. Gibt man die Ausbeute in Bezug auf das zurückgewonnene Edukt an, so beträgt sie 80 %. Eine Optimierung der Reaktion durch Variation der Temperatur und einen Austausch von Bu_2BOTf durch *in situ* erzeugtes Et_2BOTf gelingt nicht. Ebenfalls liefert das von Aldrich bezogene Bu_2BOTf keine reproduzierbaren Ergebnisse, und so variieren die Ausbeuten an **84b** zwischen 0 % und 37 %. Das hier gezeigte Ergebnis ist bereits von Crimmins *et. al.* mit identischen Ausbeuten veröffentlicht worden (80 % bezogen auf zurückgewonnenes Edukt).^{62a)}

Durch die folgende mechanistische Betrachtung soll erläutert werden, warum von den insgesamt vier möglichen Diastereomeren nur eins entsteht.

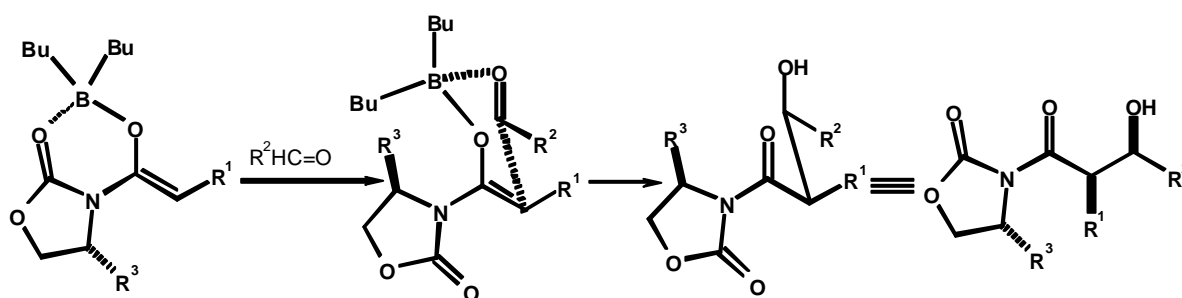


Abb. 76: Mechanismus der Aldol-Addition mit Bu_2BOTf

Da das Boratom in Bu_2BOTf maximal tetrakoordiniert sein kann, muß zwecks Koordination an dem Aldehyd der Carbamatsauerstoff des Oxazolidinons die Koordinationssphäre des Bors verlassen. Somit ist die Ausrichtung der Dipole bestimmend dafür, welche diastereotopie Seite des Enolats abgeschirmt wird (Abb. 76). Bei der Wahl von höherkoordinierenden Kationen

(z.B. Li, Na), verbleibt der Carbonylsauerstoff des Oxazolidinons an das Metall koordiniert, wodurch hier die andere diastereotopie Seite des Enolats abgeschirmt wird, als bei der Verwendung von Borenolaten.

Da die Abspaltung des Auxiliars zu diesem Zeitpunkt zu flüchtigen Produkten führt, werden die Folgereaktionen mit dem an das Auxiliar gebundenen Dien durchgeführt. Im folgenden soll untersucht werden, welche Reihenfolge von Ringschlußmetathese und Schützung des sekundären Alkohols zu besseren Ergebnissen führt.

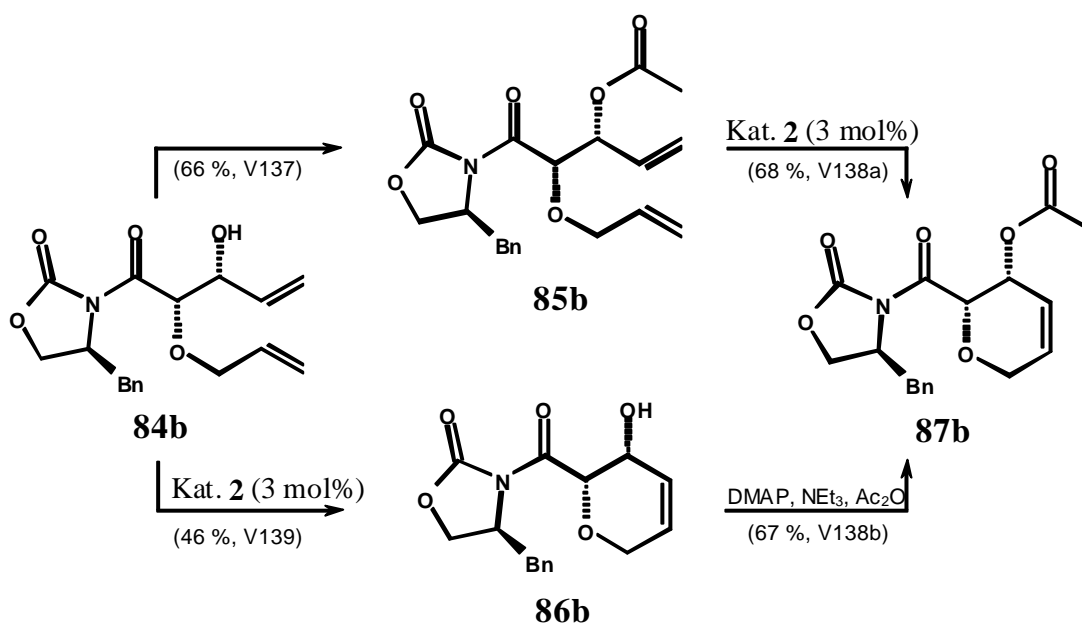


Abb. 77: Ringschlußmetathese und Acetatschützung

Die Ringschlußmetathese für das geschützte Derivat **85b** verläuft mit 68 % Ausbeute signifikant besser, als bei dem ungeschützten Derivat **84b**. Die Einführung der Schutzgruppe für die sekundären Alkohole **84b** und **86b** mit DMAP und Essigsäureanhydrid verläuft mit vergleichbarer Ausbeute (Abb. 77). Somit ist der erste vorgestellte Syntheseweg zu favorisieren. Zuerst wird somit folglich der sekundäre Alkohol geschützt und anschließend das Dien cyclisiert.

In dem nächsten Schritt soll ein Ketensilylacetal erzeugt werden, mit welchem dann eine Ireland-Claisen-Umlagerung durchgeführt werden soll.

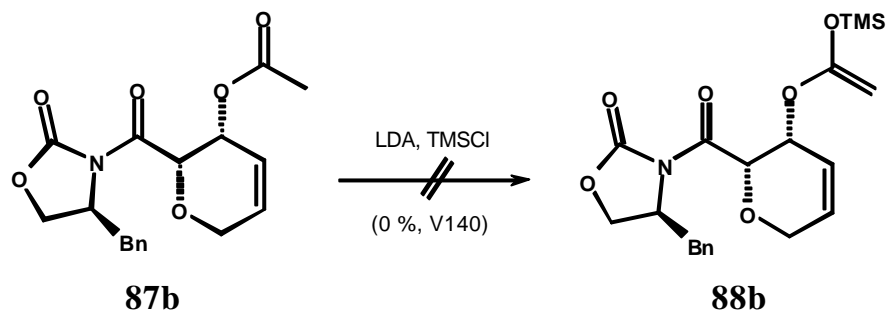


Abb. 78: Versuchte Darstellung eines Ketensilylacetals

Die Darstellung des gewünschten Ketensilylacetals **88b** mit LDA und TMSCl gelingt allerdings nicht (Abb. 78). Wie schon bei der versuchten baseninduzierten Umlagerung mit LDA können auch hier nur Abspaltungsprodukte des Auxiliars beobachtet werden. Es liegt die Vermutung nahe, daß die hier synthetisierten Auxiliar-enthaltenden Verbindungen durch eine versuchte Umsetzung mit LDA zerstört werden.

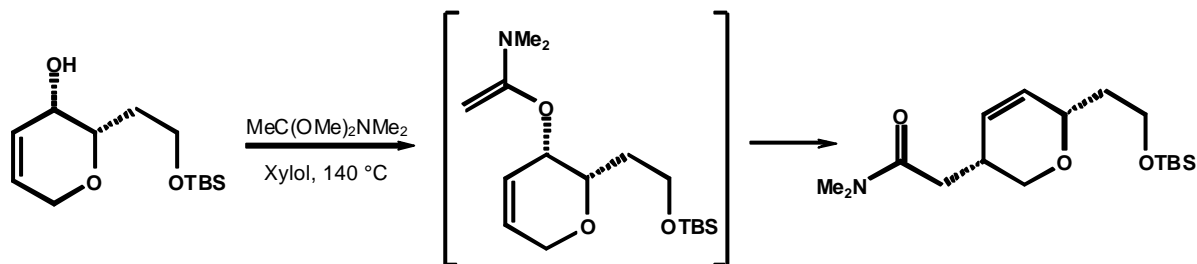
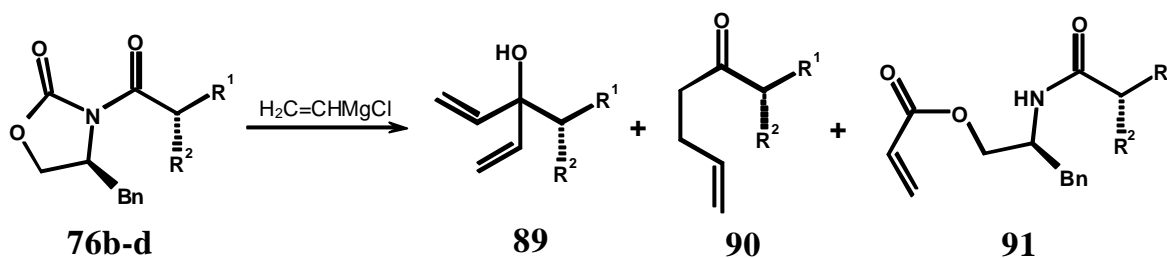


Abb. 79: Alternative Darstellung von Ketensilylacetalen

Eine Alternative könnte die *in situ* Synthese eines Ketenaminohalbacetals unter neutralen Bedingungen darstellen, welches bereits Barrish in der Synthese des THP-Fragmentes von Pseudomonasäuren erfolgreich verwendete (Abb. 79).^{76a,b)}

2.5.8 Entwicklung einer neuen Abspaltungsmethode chiraler Auxiliare

Im ersten Teil dieses Kapitels wird die Darstellung von Divinylcarbinolen unter Abspaltung mit Vinylmetallorganylanen untersucht. Hierbei werden die Evans- und Oppolzer-Auxiliare getrennt betrachtet.



Tab. 16: Abspaltung der Evans-Auxiliare mit Vinylmagnesiumchlorid

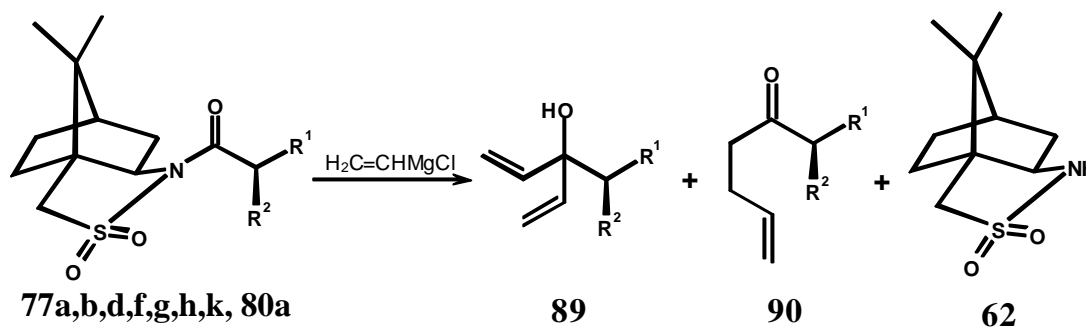
Versuch	Edukt	R^1	R^2	Ausbeute (%)		
				(<i>R</i>)- 89	(<i>R</i>)- 90	91
V141a ^a	76b	-OAllyl	-Allyl	a 28	a 19	a 19
V141b ^b	76b	-OAllyl	-Allyl	a 40	---	---
V142a,b ^{a,b}	76c	-Me	-Allyl	---	---	b 57
V143a,b ^{a,b}	76d	-Me	-Bn	---	---	c 67

^a ohne CeCl_3 , ^b mit CeCl_3

Im Falle des Edukts **76b** können durch Reaktion mit Vinylmagnesiumchlorid insgesamt drei Produkte beobachtet werden (Tab. 16). Das gewünschte 1,2-Additionsprodukt **89a**, das 1,4-Additionsprodukt **90a**, welches auf eine Michael-Addition zurückzuführen ist, und das Acrylsäurederivat **91a**, welches durch einen nucleophilen Angriff des Metallorganyls an den Carbonylkohlenstoff des Oxazolidinons entstanden ist. Wiederholt man den Ansatz unter Verwendung von CeCl_3 , wobei die Generierung eines Vinyl-Cer-Reagenzes das 1,4-Additionsprodukt vermeiden soll, kann man nur das gewünschte 1,2-Additionsprodukt **89a** in mittelmäßiger Ausbeute isolieren. Somit konnte gezeigt werden, daß durch den Zusatz von CeCl_3 das 1,4-Additionsprodukt prinzipiell unterdrückt werden kann.⁷⁷⁾

Die Ansätze mit den Edukten **76c,b** liefern mit oder ohne den Zusatz von CeCl_3 , ausschließlich die Acrylsäurederivate **91b,c**. Auf den ersten Blick scheinen diese Ergebnisse überraschend. Doch betrachtet man die Unterschiede der Verbindungen **76c,b** und **69b**, so tragen die Edukte **76c,b** nur aliphatische Reste, wohingegen das Edukt **69b** eine Allyloxygruppe in α -Position trägt. Demzufolge besteht die Möglichkeit, daß für die Chelatisierung des Metallorganyls eine Sauerstofffunktion in α -Position zur Carbonylfunktion benötigt wird, um die gewünschten Abspaltungsprodukte **89** zu erhalten.

Da die Ergebnisse für die Evans-Auxiliare zu schlecht sind, wird die Abspaltungsmöglichkeit zu den Divinylcarbinolen ausgehend von den Evans-Auxiliaren verworfen, und zu den Oppolzer-Sultamen übergegangen, da hier die beobachteten Acrylsäurederivate wegen des Fehlens einer zweiten Carbonylfunktion nicht auftreten können.



Tab. 17: Abspaltung der Oppolzer-Auxiliare mit Vinylmagnesiumchlorid

Versuch	Edukt	R ¹	R ²	Ausbeute (%)		
				89	90	62
V141c ^a	77a	-OAllyl	-Allyl	a 59	a 20	89
V141d ^b	77a	-OAllyl	-Allyl	a 79	---	89
V141e ^c	77a	-OAllyl	-Allyl	---	a 45 ^d	46 ^d
V144 ^b	77f	-OMe	-Allyl	b 70	---	87
V145 ^b	77g	-OMe	-Bn	c 73	---	92
V146a ^b	80a	-OCH ₂ CH=CHCH ₂		d 62	---	77
V147 ^a	77k	-	-Allyl	e 34	e 34	85
		CH ₂ OAllyl				
V148a,b ^{a,b}	77d	-Me	-Allyl	kein Umsatz		
V149a,b ^{a,b}	77h	-Allyl	-Bn	kein Umsatz		
V150 ^a	77b	-OAllyl	-CH ₂ CO ₂ Et	g 43	f 17	100

^a ohne CeCl₃, ^b mit CeCl₃, ^c mit CuI, ^d nur 50 % Umsatz

Bei allen durchgeführten Abspaltungsreaktionen lässt sich das eingesetzte Oppolzer-Sultam durch Säulenchromatographie fast quantitativ zurückgewinnen (Tab. 17).

Setzt man Edukt **77a** mit Vinylmagnesiumchlorid ohne CeCl₃ um, so lassen sich sowohl das gewünschte 1,2-Addukt **89a**, als auch das 1,4-Produkt **90a** mit einem Verhältnis von **89a:90a** = 3:1 isolieren. Andere unerwünschte Nebenprodukte treten nicht auf. Wiederholt man den Ansatz mit Zugabe von CeCl₃, so kann nur das 1,2-Addukt **89a** in guter Ausbeute isoliert werden.⁷⁷⁾ Es ist ebenfalls möglich durch die Verwendung von Cupraten gezielt die Verbindung **90a** zu synthetisieren, da nun die 1,4-Addition bevorzugt abläuft.⁷⁸⁾ Die Ummetallierung erfolgt hier mit katalytischen Mengen an CuI. Allerdings bleibt der Umsatz bei 50 % stehen, aber durch Säulenchromatographie kann das nicht umgesetzte Edukt zurückgewonnen werden. Die auf das zurückgewonnene Edukt berechnete Ausbeute beträgt somit 81 %. Da das primäre Produkt einer Michael-Addition ein Enolat ist, wäre es interessant an dieser Stelle zu untersuchen, ob bei einer Folgereaktion, nicht wie hier gezeigt mit Protonen, sondern mit anderen Elektrophilen, Stereoselektivität zu beobachten ist.

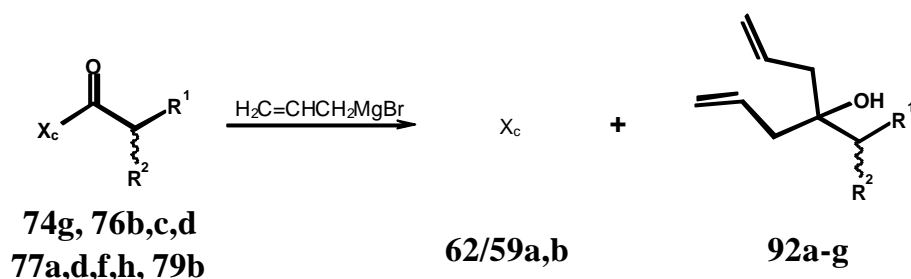
Für die Edukte **77g,b** und **80a** liefert die Reaktion mit einem Zusatz an CeCl₃ ebenfalls nur die erwünschten 1,2-Addukte in guten Ausbeuten. Dies sollte auf eine allgemeine

Anwendbarkeit dieser Reaktion hinweisen. Allerdings kann bei identischen Versuchsbedingungen für die Edukte **77d** und **77h** keinerlei Umsatz beobachtet werden. Durch säulenchromatographische Aufarbeitung können lediglich die eingesetzten Edukte quantitativ zurückgewonnen werden. Bei einer Wiederholung der Reaktionen ohne CeCl_3 ist ebenfalls kein Umsatz zu beobachten. Ähnlich wie bereits bei den entsprechenden Evans-Auxiliaren gezeigt, könnte dies daran liegen, daß das Edukt ein Sauerstoffatom in α -Position zum Carbonylkohlenstoff enthalten muß, um eine Komplexierung des Metallorganyls zu ermöglichen. Für alle vorgestellten Reaktionen, bei denen sowohl ohne als auch mit CeCl_3 ein Umsatz beobachtet werden kann, ist dieses Kriterium erfüllt. Nur die Verbindungen **77d** und **77h** erfüllen dieses Kriterium nicht. Dementsprechend ist kein Umsatz zu erzielen. Nun stellt sich natürlich die Frage, ob sich das Sauerstoffatom unbedingt in α -Position befinden muß. Um dieses zu überprüfen, wird die Verbindung **77k** eingesetzt, welche ein Sauerstoffatom in β -Position trägt. Auch bei dieser Verbindung beobachtet man eine Abspaltung zu dem gewünschten Produkt.

Zuletzt wird noch die Abspaltung des Auxiliars der Verbindung **77b** genauer betrachtet. Durch eine zusätzliche Esterfunktion, kann die Reaktion prinzipiell chemoselektiv verlaufen. Das Metallorganyl hat die Möglichkeit, entweder das Auxiliar nach der bereits bekannten Methode abzuspalten, oder die zusätzliche Carboxylfunktion anzugreifen. Um 1,4-Addukte zu vermeiden sollte normalerweise mit einem Zusatz von CeCl_3 gearbeitet werden, welches sich hier aber als problematisch erweist. Für die Reaktion würden genau zwei Äquivalente des Metallorganyls benötigt, was sich bei dem Cer-Reagenz allerdings als schwierig erweist, da normalerweise das Reagenz im Überschuß erzeugt wird. Desweiteren erlaubt die Reaktionsführung keine wiederholte Zugabe des Metallorganyls. Somit wird für diese Reaktion ohne den Zusatz von CeCl_3 gearbeitet, und damit auch das 1,4-Addukt synthetisiert. Bei einer Umsetzung mit 2.1 Äquivalenten Vinylmagnesiumchlorid können nur die 1,2- und 1,4-Addukte isoliert werden, die auf einer Abspaltung des Auxiliars beruhen. Da ausschließlich die Amid-Funktion und nicht die Esterfunktion angegriffen wird, verläuft diese Reaktion mit hoher Chemoselektivität. Die 1,2- und 1,4-Addukte lassen sich durch Flashchromatographie leicht trennen.

Das synthetisierte Tetraen **89a** und das Trien **89f** sollten sich nun für diastereoselektive Ringschlußmetathesen eignen, wobei für das Tetraen die Regioselektivität der Ringschlußmetathese Probleme bereiten könnte. Diese Reaktionen werden im folgenden Kapitel näher untersucht.

Zum Abschluß dieses Kapitels werden mit den acylierten Evans- und Oppolzer-Auxiliaren Abspaltungen mit Allylmagnesiumbromid untersucht.



Tab. 18: Abspaltung der Evans- und Oppolzer-Auxiliare mit Allylmagnesiumbromid

Versuch	Edukt	R ¹	R ²	X _c	Produkt	Ausbeute (%)
V151a	77a	-OAllyl	-Allyl	OA	(S)- 92a	96
V151b	76b	-OAllyl	-Allyl	EA	(R)- 92a	76
V152a	77d	-Me	-Allyl	OA	(S)- 92b	83
V152b	76c	-Me	-Allyl	EA	(R)- 92b	70
V153	76d	-Me	-Bn	EA	(R)- 92c	82
V154	77f	-OMe	-Allyl	OA	(S)- 92d	85
V155	77h	-Allyl	-Bn	OA	(S)- 92e	64
V156	79b	-OCH ₂ CH=CHCH ₂ -	-Allyl	EA	(R)- 92f	63
V157	74g	-CH ₂ OAllyl	-Allyl	OA	(R)- 92g	55

Auch hier lassen sich bei allen durchgeführten Versuchen sowohl das eingesetzte Evans- als auch das Oppolzer-Auxiliar durch Säulenchromatographie fast quantitativ zurückgewinnen (Abb. 18).

Für alle vorgestellten Edukte gelingt die Abspaltung zu Diallylcarbinolen mit guten bis sehr guten Ausbeuten. Die beobachteten Probleme mit dem Vinylmetallorganyl treten nicht auf. Dies ist auf das verwendete reaktivere Allylmagnesiumreagenz zurückzuführen. Somit können auch Edukte umgesetzt werden, wie zum Beispiel **77d**, **77h** oder **76c,b**, die unter identischen Versuchsbedingungen mit dem Vinylmetallorganyl nicht reagieren, oder aber unerwünschte Nebenprodukte ergeben. Bei den Versuchen V151a,b und V152a,b kann gezeigt werden, daß durch die Abspaltung die entsprechenden Enantiomere erzeugt werden können, was durch Drehwertbestimmung bestätigt werden kann. Es kann zum Beispiel (S)-**92a** ($[\alpha]_D^{20} = +30$) über Oppolzer- und (R)-**92a** ($[\alpha]_D^{20} = -28$) über Evans-Auxiliare aufgebaut werden.

Die synthetisierten Diallylcarbinole sollten sich als Edukte für die Synthese von enantiomerenreinen Cyclopentadienen eignen, was im nächsten Kapitel näher untersucht werden soll.

2.5.9 Ringschlußmetathesen von Carbinolen

In diesem Kapitel sollen ausgewählte Ringschlußmetathesen der im vorigem Kapitel beschriebenen Carbinole vorgestellt werden. Zuerst werden stereoselektive Ringschlußmetathesen näher untersucht. Dafür eignen sich die durch Abspaltung mit Vinylmetallorganyleten erzeugten Divinylcarbinole (*S*)-**89a,f** besonders.

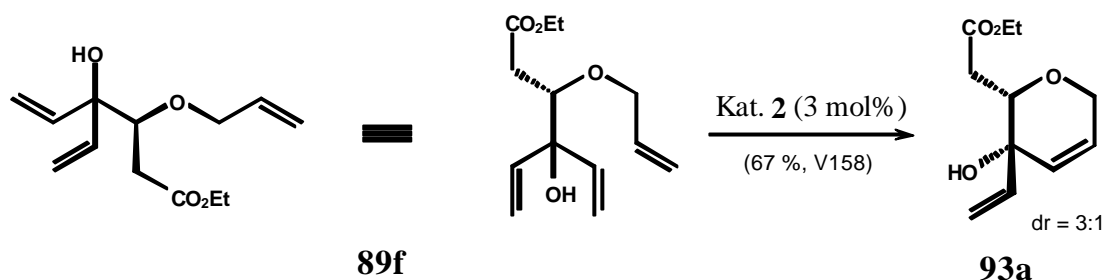


Abb. 80: Diastereoselektive Ringschlußmetathese

Die Ringschlußmetathese des Triens **89f** liefert ein Diastereomerenmisch im Verhältnis 3:1 zugunsten des abgebildeten Diastereomers (*2S,3S*)-**93a** (Abb. 80). Die Diastereoselektivität ist vergleichbar mit den in Kapitel 2.2 beschriebenen. Somit konnte gezeigt werden, daß durch den Gebrauch von Auxiliaren der Substituent in 2-Position des Pyranrings variierbar geworden ist. Nun ist man nicht mehr, wie in Kapitel 2.2 gezeigt, auf Milch- oder Mandelsäure als Edukte für Untersuchungen der Diastereoselektivität der Ringschlußmetathese angewiesen. Auch sind für die Verbindung **89f** weitere Manipulationen möglich, welche die Diastereoselektivität der Ringschlußmetathese beeinflussen können.

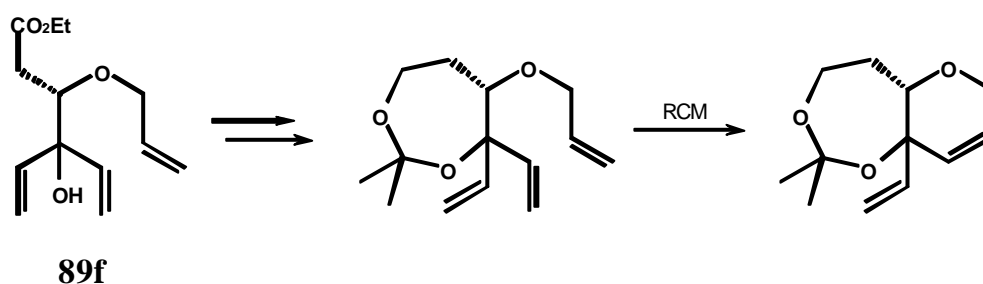


Abb. 81: Mögliche hochdiastereoselektive Ringschlußmetathese

Durch Reduktion der Esterfunktion und anschließender Acetalisierung sollte durch eine feste Konformation des Siebenrings eine effizientere Differenzierung der beiden diastereotopen Vinylgruppen möglich sein. Eine folgende Ringschlußmetathese sollte dann mit besserer Diastereoselektivität verlaufen (Abb. 81).

Die Ringschlußmetathese für die Verbindung **89a** kann prinzipiell ebenfalls diastereoselektiv verlaufen.

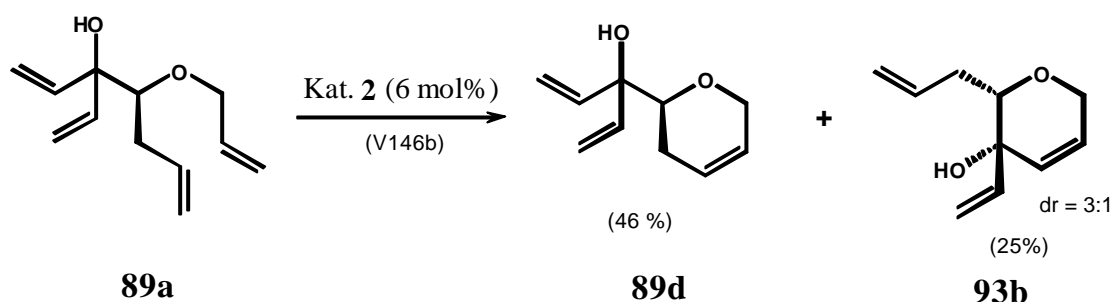


Abb. 82: Stereoselektive Ringschlußmetathesen

Hauptprodukt ist allerdings das bereits bekannte Produkt **89d**, welches durch eine regioselektive Ringschlußmetathese in 46 % Ausbeute entsteht. Als Nebenprodukt kann man ein Diastereomergemisch im Verhältnis 3:1 zugunsten des abgebildeten Diastereomers (2*S*,3*S*)-**93b** in 25 % Ausbeute isolieren (Abb. 82). Demzufolge findet als Nebenreaktion eine diastereoselektive Ringschlußmetathese, mit einem typischen Diastereomerenverhältnis für ungeschützte Alkohole statt.

Die im vorangegangenen Kapitel synthetisierten Diallylcarbinole sollten sich als Edukte für die Synthese von enantiomerenreinen Cyclopentenolen eignen. Dies soll für ein Beispiel gezeigt werden.

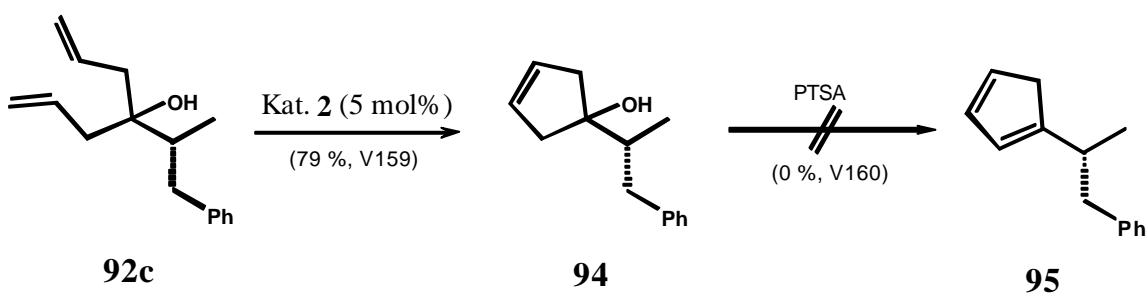


Abb. 83: Synthese von Cyclopentenolen

Die Ringschlußmetathese von **92c** funktioniert nicht unter Standardbedingungen. Erst in refluxierendem Toluol gelingt die Synthese des gewünschten Cyclopentenols **94** in guter Ausbeute.⁷⁹⁾ Die sauer-katalysierte Eliminierung von Wasser mit PTSA gelingt aus ungeklärten Gründen allerdings nicht.

Cyclopentenole eignen sich ebenfalls als Edukte für enantioselektive Ringöffnungs/Ringschlußmetathese-Sequenzen mit Mo-Katalysatoren mit chiral modifizierten Liganden, wie Hoveyda und Schrock zeigen konnten (Abb. 84).⁸⁰⁾

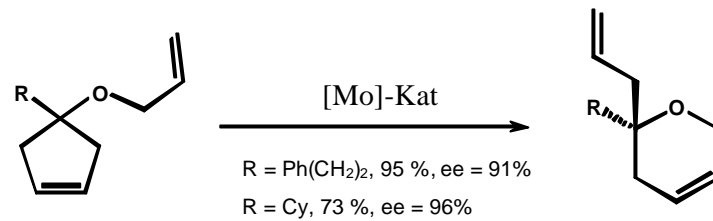


Abb. 84: Synthese von enantiomerenreinen Dihydropyranen (Hoveyda, Schrock)

Somit hätte man einen weiteren Zugang zu enantiomerenreinen Dihydropyranen mit einem quartären Zentrum in 2-Position des Pyranrings geschaffen.

3. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird das synthetische Potential der Ringschlußmetathese zur Synthese hochfunktionalisierter Dihydropyrane erfolgreich unter Beweis gestellt. Dabei werden alle hier vorgestellten Ringschlußmetathesen mit zwei Ruthenium-Katalysatoren durchgeführt (Abb. 85).

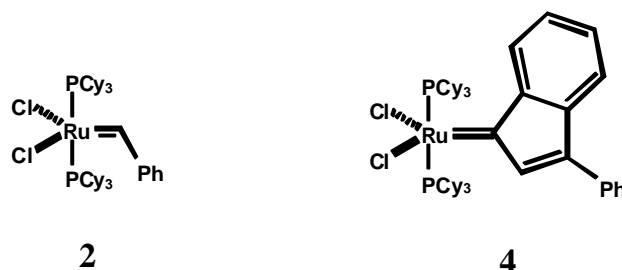


Abb. 85: Verwendete Rutheniumkatalysatoren

Die Ruthenium-Katalysatoren **2** und **4** werden teilweise vergleichend eingesetzt, wobei gezeigt werden kann, daß Reaktionen, die mit dem weniger reaktiven Grubbs-Katalysator **2** nur schlecht oder überhaupt nicht funktionieren, durch die Verwendung des Katalysators **4** zum gewünschten Resultat führen. Problematisch erweisen sich für den Katalysator **2** die Umsetzungen mit Verbindungen die neben zwei oder mehreren terminalen Doppelbindungen auch noch Ketone oder Aldehyde enthalten. Die Ringschlußmetathese wird hier durch die Ausbildung eines intramolekularen Chelat-Komplexes inhibiert. Dieses Problem kann für die in dieser Arbeit gezeigten Reaktionen durch eine Erhöhung der Menge des Katalysators **2** in einen substöchiometrischen Bereich umgangen werden. Um in den katalytischen Bereich zurückzukehren, erweist sich der Katalysator **4** als erfolgreich. Da fast jede in der Arbeit gezeigte Ringschlußmetathese mit dem Katalysator **2** erfolgreich ist, kann von dem Gebrauch weiterentwickelter und reaktiverer Metathesekatalysatoren abgesehen werden.

Ein großer Bestandteil dieser Arbeit sind die ausführlichen Untersuchungen zu regio- und diastereoselektiven Ringschlußmetathesen. Zur Synthese von Vorläufern für die Untersuchungen stellen sich α -Hydroxycarbonsäuren als hervorragende Startmaterialien heraus.

Besitzt eine Verbindung drei oder mehrere terminale olefinische Doppelbindungen, so kann die Ringschlußmetathese prinzipiell ein regioselektiver Prozeß werden. Ein Ziel dieser Arbeit

ist der Aufbau von C-C-verknüpften Bisoxacyclen über zweifache regioselektive Ringschlußmetathese. Bei fast jeder hier vorgestellten Ringschlußmetathese verläuft die Reaktion ausschließlich zugunsten eines Regioisomers (Abb. 86).

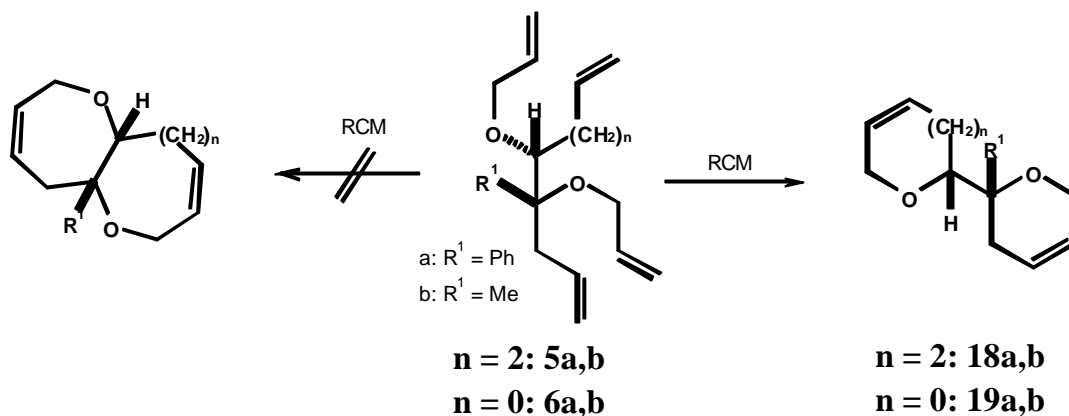


Abb. 86: Hochregioselektive zweifache Ringschlußmetathesen

Es können ausschließlich die C-C-verknüpften Produkte **18a,b** und **19a,b** beobachtet werden. Die ebenfalls denkbaren annelierten Verbindungen können nicht beobachtet werden. Es liegt die Vermutung nahe, daß der Grund für diese hohe Regioselektivität der Ringschlußmetathese auf eine thermodynamisch günstigere Bildung von C-C-verknüpften Bisoxacyclen gegenüber annelierten Bisoxacyclen beruht. Somit ist durch zweifache Ringschlußmetathese der Zugang zu C-C-verknüpften Bisoxacyclen, wie sie zum Beispiel in den Acetogeninen vorkommen, ermöglicht.

Es konnten ebenfalls keine Carbocyclen isoliert werden. Möglicherweise werden intermediär entstehende Carbocyclen durch eine ROM/RCM-Sequenz zu den letztendlich beobachteten bisoxacyclischen Systemen umgelagert.

Im Rahmen dieser Arbeit wird nur die Synthese verknüpfter oxacyclischer Systeme mit einem quartären Zentrum untersucht. Es ist insbesondere erstrebenswert, die Synthesesequenz dahingehend zu verallgemeinern, daß auch enantiomerenreine Systeme mit tertiären Zentren zugänglich werden. Eine mögliche Lösung bietet die Verwendung chiraler Auxiliare (Abb. 87).

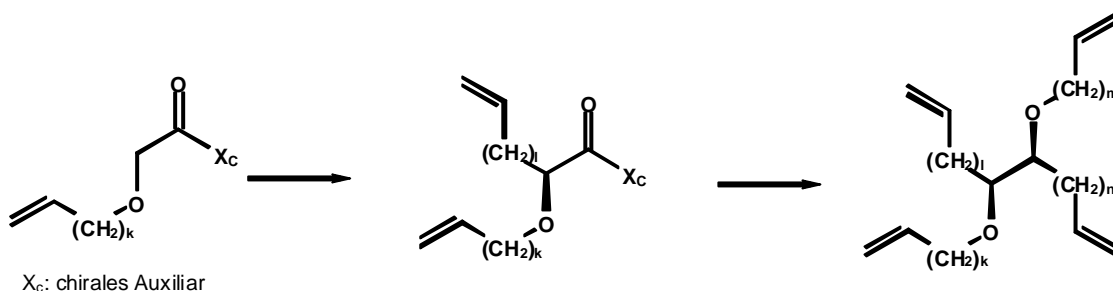


Abb. 87: Ausblick für die Synthese enantiomerenreiner Tetraene

Als Variationsmöglichkeit bietet sich die stereoselektive Aldoladdition unter Verwendung von terminal gesättigten Aldehyden an, wodurch weitere Funktionalisierungen im Oxacyclus erreicht werden könnten.

Besitzt eine Verbindung zwei diastereotop Vinylgruppen kann der Schritt der Ringschlußmetathese prinzipiell durch eine 1,2-Stereoinduktion diastereoselektiv verlaufen. Um die diastereoselektive Ringschlußmetathese näher zu untersuchen, werden verschiedene Divinylcarbinole synthetisiert. Desweiteren wird der Einfluß unterschiedlicher Substituenten an der tertiären Alkoholfunktion auf die Diastereoselektivität der Ringschlußmetathese untersucht (Abb. 88).

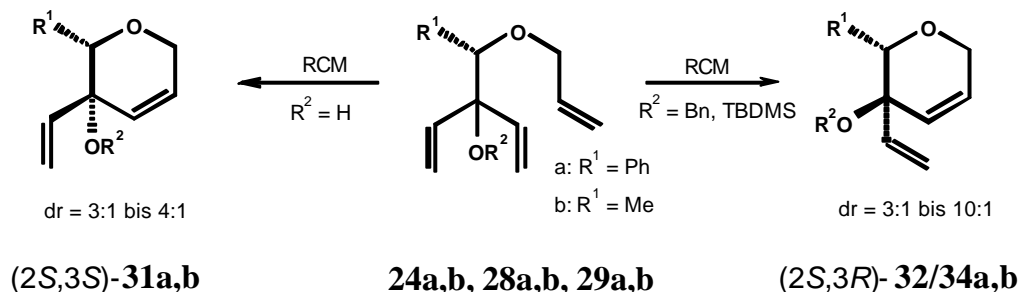


Abb. 88: Diastereoselektive Ringschlußmetathesen

Bei der Ringschlußmetathese der ungeschützten Divinylcarbinole **24a,b** kann man Diastereoselektivitäten von $dr = 3:1$ bis $4:1$ beobachten. Bei den geschützten Divinylcarbinolen **28a,b** und **29a,b** beobachtet man eine Diastereoselektivität von $dr = 3:1$ bis $10:1$. Allerdings sind die im Überschuß gebildeten Diastereomere diejenigen, welche bei den ungeschützten Divinylcarbinolen nur im Unterschluß gebildet werden. Die Diastereoselektivität kehrt sich also für die gezeigten Beispiele um.

Als ein Anwendungsbeispiel der synthetisierten Dihydropyrane eignet sich die Darstellung spirocyclischer γ -Butyrolactone. Die über diastereoselektive Ringschlußmetathesen oder über

andere Synthesewege synthetisierten Dihydropyrane, die einen allylischen Alkohol enthalten, sind geeignete Edukte für eine Hydroformylierung-Acetalisierungssequenz. Durch anschließende Oxidation der entstandenen Hemiacetale erhält man spirocyclische γ -Butyrolactone (Abb. 89).

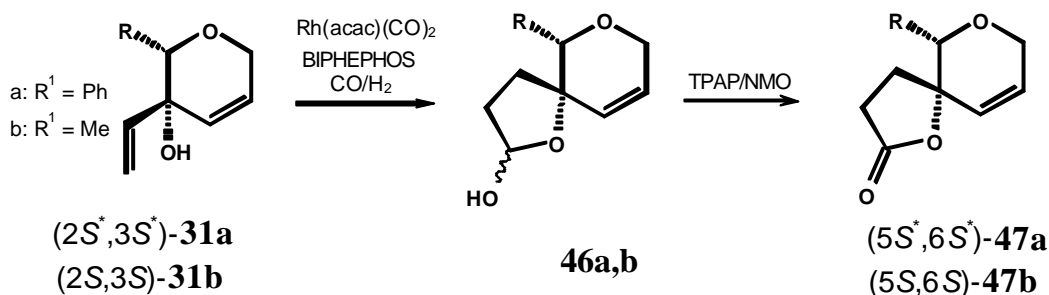


Abb. 89: Synthese spirocyclischer γ -Butyrolactone

Prinzipiell sollten auch andere α -Hydroxycarbonylverbindungen als Ausgangsmaterialien für den Aufbau funktionalisierter Dihydropyrane geeignet sein. So werden ebenfalls enantiomerenreine α -Hydroxyketone einer dreistufigen Synthese unterworfen, welche zu hochfunktionalisierten enantiomeren- und diastereomerenreinen Dihydropyranen führt (Abb. 90).

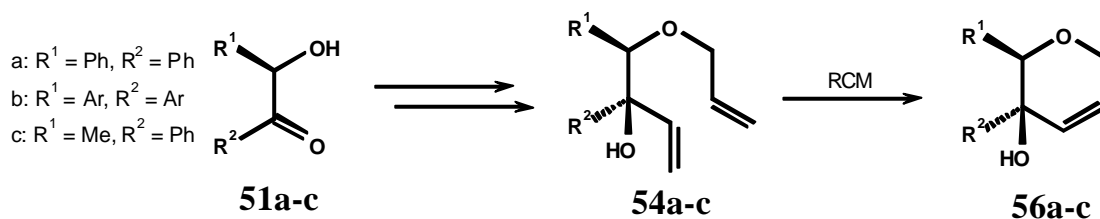


Abb. 90: Hochfunktionalisierte Dihydropyrane ausgehend von α -Hydroxyketonen

Desweiteren wird eine neue Abspaltungsmethode von Auxiliaren entwickelt. Bislang sind reduktive Abspaltungen zu Alkoholen und Hydrolysen zu Carbonsäuren bzw. Carbonsäureestern bekannt. Es wird eine neue Abspaltungsmethode mit Metallorganen vorgestellt, welche abhängig von den gewählten Reagenzien zu Divinyl- und Diallylcarbinolen führt.

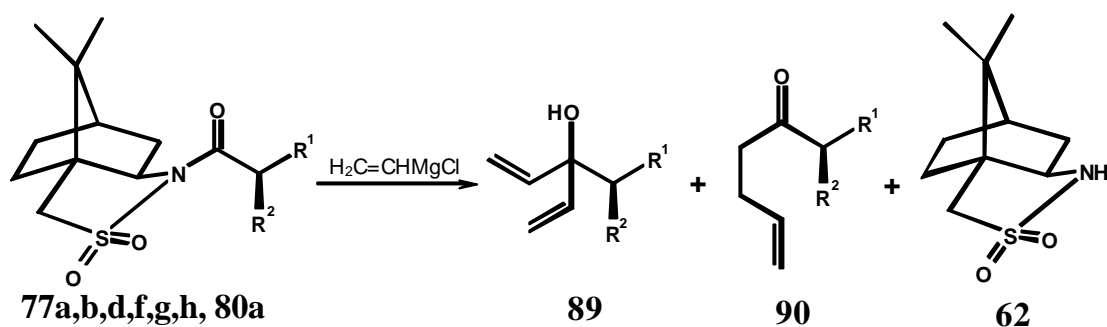


Abb. 91: Abspaltung zu Divinylcarbinolen

Bei der Verwendung von Evans-Auxiliaren werden Produkte beobachtet, bei denen das Vinylmetallorganyl direkt an dem Oxazolidinon angreift und dieses öffnet. Die gewünschten Produkte entstehen in sehr geringer Ausbeute, weshalb die Abspaltung nur mit den Sultam-Derivaten näher untersucht wird. Eine Grundvoraussetzung für das Gelingen der Abspaltung ist ein Sauerstoffatom in einem der beiden Reste. Ist dies nicht vorhanden, so kann kein Umsatz beobachtet werden. Befindet sich ein Sauerstoffatom in einem der beiden Reste, gelingt die Abspaltung mit guten bis sehr guten Ausbeuten. Die eingesetzten Auxiliare können fast immer quantitativ zurückgewonnen werden. Allerdings wird bei der Reaktion mit dem Vinylgrignardreagenz im ersten Schritt ein α,β -ungesättigtes Keton gebildet, welches eine Michael-Addition eingehen kann. Dementsprechend werden sowohl das 1,2-Addukt als auch das 1,4-Addukt beobachtet. Die Verhältnisse liegen bei 2:1 bis 3:1 zugunsten des 1,2-Addukts (Abb. 91). Durch die Verwendung von CeCl_3 ist es möglich, das 1,4-Addukt vollständig zu unterdrücken, welches ebenfalls für die meisten acylierten Oppolzer-Sultame gemacht wird. Auf der anderen Seite ist es auch möglich, durch die Verwendung von Cupraten ausschließlich das 1,4-Addukt zu bilden (Abb. 92).

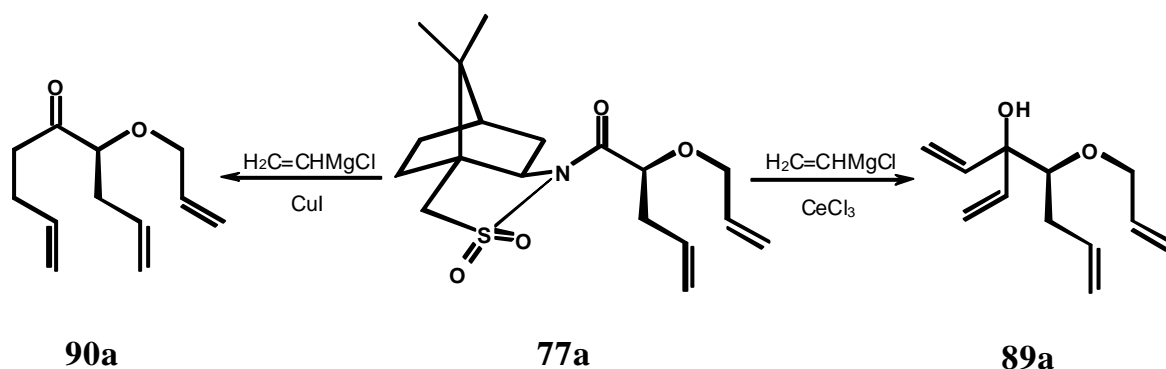


Abb. 92: 1,2-Addition versus 1,4-Addition

Da das primäre Produkt einer Michael-Addition ein Enolat ist, wäre es interessant an dieser Stelle zu untersuchen, ob man das Enolat auch mit anderen Elektrophilen als Protonen abfangen kann.

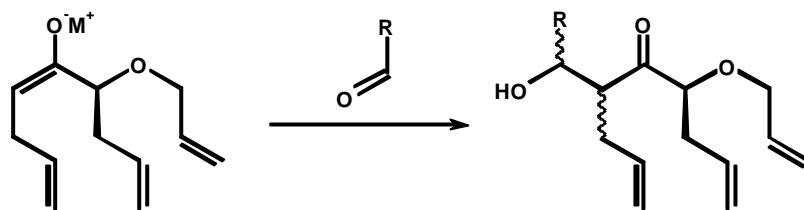


Abb. 93: Ausblick auf stereoselektive Synthesen durch Abspaltung mit Cupraten

Abhängig von dem verwendeten Elektrophil ist der Aufbau weiterer Stereozentren denkbar. Bei der Verwendung von Aldehyden als Elektrophile könnten gleich zwei weitere Stereozentren aufgebaut werden, wobei eine Stereoselektivität durch Chelatisierung von Cupraten erreicht werden könnte (Abb. 93).

Hintergedanke der Abspaltung zu Divinylcarbinolen ist aber die Synthese von Vorläufern für diastereoselektive Ringschlußmetathesen. Es gelingt tatsächlich mittels der Abspaltung solche Vorläufer zu generieren.

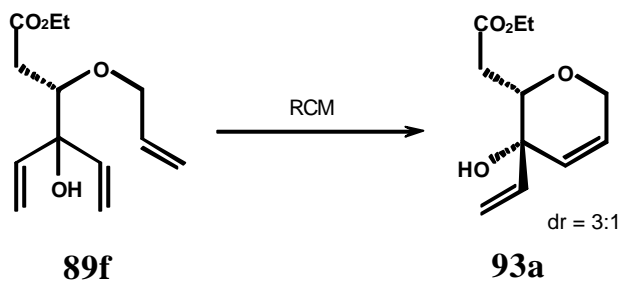


Abb. 94: Diastereoselektive Ringschlußmetathese

Durch die vorgestellte neue Abspaltungsmethode, ist es nun möglich, den Substituenten in 2-Position des Pyranrings, der bis jetzt stets eine Methyl- oder Phenylgruppe war, nahezu beliebig zu variieren. Man ist somit in der Lage, den Einfluß unterschiedlichster Gruppen auf die Diastereoselektivität der Ringschlußmetathese näher zu untersuchen und interessante Synthesebausteine für Zielmolekülsynthesen bereitzustellen (Abb. 94).

Die Abspaltung mit Allylmagnesiumbromid liefert enantiomerenreine Edukte für die Synthese von Cyclopentenolen.

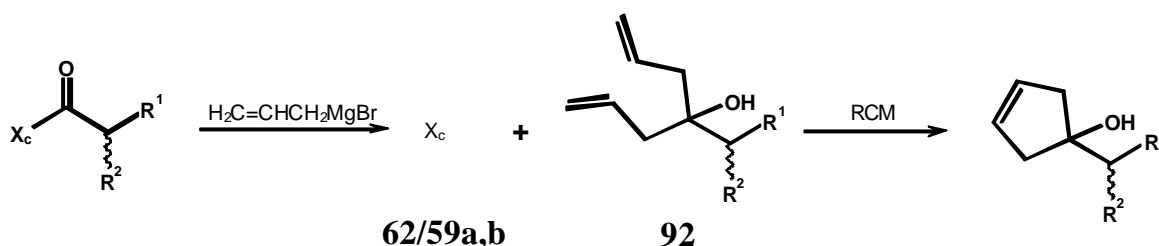


Abb. 95: Abspaltung zu Diallylcarbinolen

Für alle verwendeten Edukte gelingt die Abspaltung zu den Diallylcarbinolen mit guten bis sehr guten Ausbeuten. Die mit dem Vinylmetallorganyl beobachteten Probleme treten nicht auf. Dies ist auf das verwendete reaktivere Allylmagnesiumreagenz zurückzuführen. So können auch Edukte umgesetzt werden, wie zum Beispiel **77d**, **77h** oder **76c,d**, die unter identischen Versuchsbedingungen mit dem Vinylmetallorganyl nicht reagieren, oder aber unerwünschte Nebenprodukte ergeben. Die dargestellten Diallylcarbinole lassen sich nun zu enantiomerenreinen Cyclopentenolen umsetzen (Abb. 95).

Einerseits würden sich enantiomerenreine Cyclopentenole für die Synthese von chiralen Cyclopentadienyl-Metallkomplexen für asymmetrische Synthesen eignen. Andererseits würden sich die Cyclopentadiene als Edukte für enantioselektive Ringöffnungs/Ringschlußmetathese-Sequenzen mit Mo-Katalysatoren mit chiral modifizierten Liganden eignen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Hinweise

Die in der Arbeit beschriebenen Reaktionen werden in handelsüblichen Glas-Normschliff-Apparaturen durchgeführt. Werden bei der Reaktion entweder hydrolyseempfindliche Substanzen hergestellt oder als Reaktanden verwendet, so wird unter einer dynamischen Schutzgasatmosphäre von Argon 4.6 gearbeitet.

Die verwendeten Lösungsmittel werden, falls erforderlich, nach den üblichen Methoden getrocknet^{81a,b)} und unter einer Schutzgasatmosphäre aufbewahrt. Die Ausgangssubstanzen werden, sofern erforderlich, durch Umkristallisation oder Destillation gereinigt. Die aus dem Handel bezogenen Substanzen werden im Allgemeinen ohne vorgehende Reinigungsoperationen eingesetzt.

Kugelrohrdestillationen erfolgen in einer Kugelrohrapparatur GKR-51, der Firma Büchi, Flawil.

4.2 Chromatographische Methoden

Für säulenchromatographische Trennungen bei leicht erhöhtem Druck (Flash-Chromatographie)⁸²⁾ wird Kieselgel 60 (Korngröße 20-60 μm) der Firma Merck verwendet. Als Laufmittel werden Gemische verschiedener Lösungsmittel eingesetzt, die bei den einzelnen Darstellungen angegeben sind.

Die analytische Dünnschichtchromatographie wird mit DC-Aluminiumfertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma Merck durchgeführt.

4.3 Spektroskopische Methoden

Die analytischen und spektroskopischen Daten werden an folgenden Geräten ermittelt:

IR: Die IR-Spektren werden mit Hilfe des FTIR-Geräts Impact 400 D der Firma Nicolet in Verbindung mit dem Programm OMNIC gemessen. Die Substanzen werden als Film (NaCl-Platten) oder Presslinge (KBr) vermessen.

- NMR:** Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgen auf den Spektrometern DRX 400 (400 MHz) und DRX 500 (500 MHz) der Firma Bruker. Die chemische Verschiebung der Signale wird auf die Eigenresonanz des entsprechend benutzten Lösungsmittel bezogen, welches in den meisten Fällen CDCl_3 ist. Die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgt ^1H -breitbandentkoppelt, die Multiplizitäten werden mit Hilfe einer DEPT 135 Pulsfolge oder mit einem ATP-Spektrum ermittelt.
- Die nicht zweifelsfrei zuzuordnenden Signale werden den entsprechenden Kohlenstoff- oder Wasserstoffatomen nur dann zugeordnet, wenn sie zusätzlich zum normalen Datensatz durch ein- und/oder zweidimensionale Korrelationsexperimente gesichert werden. Unterstützend zu eindimensionalen Experimenten werden dabei H,H-, C,H- und HMBC-Korrelationsexperimente (C,H-*long range*-Korrelation) zur Zuordnung der Signale verwendet.
- GC:** Gaschromatogramme werden mit Geräten der Firma Fisons Instruments (GC 8130 mit 30 m CP Sil-5(26)-Kapillare, und GC 9130 mit 15 m CP Sil-19(26)-Kapillare) durchgeführt. Als Detektor wird ein FID verwendet.
- GC-MS:** Für die GC-MS-Kopplung wird ein MAT 8320 Massenspektrometer der Firma Finnigan-MAT in Verbindung mit einem Aerograph 3700 der Firma Varian und einer 25 m CP Sil-5(26)-Kapillare eingesetzt.
- CHN-EA:** Die CHN-Elementaranalyse wird mit der Verbrennungsapparatur CHNS-932 der Firma Leco durchgeführt.

4.4 Ausgangsmaterialien

Es wurden folgende Chemikalien verwendet, die nicht aus dem Handel bezogen wurden:

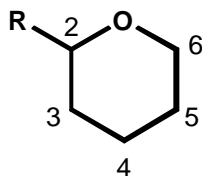
Die Edukte **51a-c** wurden freundlicherweise von Dr. M. Müller (Jülich) in racemischer oder enantiomerenreiner Form zur Verfügung gestellt.

Ruthenium-Katalysator **2** Fa. Fluka oder nach Literaturvorschrift⁸³⁾

Ruthenium-Katalysator **4** nach Literaturvorschrift^{23a)}

4.5 Allgemeine Hinweise zur Auswertung von ^1H - und ^{13}C -Spektren

Zur einfacheren Nachvollziehbarkeit der Signalzuordnung bei den ^1H - und ^{13}C -Spektren wird bei Verbindungen des Pyran-Typs folgende Zählweise der Ringatome verwendet:



Kopplungskonstanten werden in Hz angegeben.

4.6 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

Die allgemeinen Arbeitsvorschriften geben nur die Durchführung bis zum Erhalt des Rohproduktes an. Die weitere Aufarbeitung, die substratspezifische Angaben enthält, ist den entsprechenden Versuchen zu entnehmen.

AAV1 Darstellung von Allyl-homoallylethern ausgehend von α -Hydroxyestern

1 *equ.* des α -Hydroxyesters wird in THF gelöst, 1,2 *equ.* NaH (60 %) werden zugegeben und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden 1,5 *equ.* Allylbromid zugegeben und eine weitere Stunde refluxiert. Die Zugabe von NaH (1,2 *equ.*) und Allylbromid (1,5 *equ.*) wird unter identischen Versuchsbedingungen zweimal wiederholt. Die Reaktionslösung wird auf Wasser gegossen. Es wird mit MTBE extrahiert und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt.

AAV2 Grignardreaktion von Carbonylverbindungen mit Vinylmagnesiumchlorid

1 *equ.* der Carbonylverbindung wird in Diethylether gelöst, auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und bei Estern werden 3,0 *equ.*, bei Aldehyden oder Ketonen 1,5 *equ.* einer 1,7 molaren Vinylmagnesiumchloridlösung zugegeben. Es wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit gesättigter NH_4Cl -Lösung gewaschen, es wird mit Diethylether extrahiert und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt.

AAV3 Reduktion einer Carbonylverbindung mit DIBAL-H/LiAlH₄

1 *equ.* der Carbonylverbindung wird in Diethylether gelöst und auf -90 °C gekühlt. Handelt es sich bei der Carbonylverbindung um ein Keton, so werden 1.2 *equ.* DIBAL-H, handelt es sich dagegen bei der Carbonylverbindung um einen Ester, so werden 2.2 *equ.* DIBAL-H oder 1 *equ.* LiAlH₄ (Suspension in THF) zugetropft. Es wird 1 h bei 90 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung wird auf Wasser gegossen und der Niederschlag mit 2 normaler Salzsäure gelöst. Es wird mit Diethylether extrahiert und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingengt.

AAV4 O-Allylierung oder -Benzylierung von primären und sekundären Alkoholen

1 *equ.* des Alkohols wird in THF gelöst, 1.2 *equ.* NaH (60 %) werden zugegeben und 30 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden 1.5 *equ.* Allylbromid bzw. Benzylbromid zugegeben und weitere 2 h refluxiert. Die Reaktionslösung wird auf Wasser gegossen. Es wird mit MTBE extrahiert und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingengt.

AAV5 Reduktion eines Esters mit DIBAL-H zum Aldehyd mit anschließender Grignardreaktion mit Vinylmagnesiumchlorid zum sekundären Alkohol

1 *equ.* Ester wird in Diethylether gelöst, auf -90 °C gekühlt und 1.2 *equ.* DIBAL-H werden zugetropft. Nach 30 min wird die Reaktionslösung auf -70 °C erwärmt, 1.5 *equ.* einer 1.7 molaren Vinylmagnesiumchloridlösung zugegeben und es wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird auf Wasser gegossen und der Niederschlag mit 2 normaler Salzsäure gelöst. Es wird mit Diethylether extrahiert und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingengt.

AAV6 Ringschlußmetathese

Variante A: 1 *equ.* des Metathesevorläufers wird in Dichlormethan gelöst und der Ruthenium-Katalysator **2** zugegeben (die benötigte Menge an Katalysator ist den entsprechenden Versuchen zu entnehmen). Es wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt.

Variante B: 1 *equ.* des Metathesevorläufers wird in Toluol gelöst und der Ruthenium-Katalysator **4** zugegeben (die benötigte Menge an Katalysator ist den entsprechenden

Versuchen zu entnehmen). Es wird 2 h refluxiert, anschließend wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt.

AAV7 O-Allylierung von Alkoholen mit Ag₂O

1 *equ.* Alkohol, 2 *equ.* Silber(I)oxid und 1.5 *equ.* Allylbromid werden in Diethylether gelöst und 2 h unter Lichtausschluß refluxiert. Anschließend wird die Reaktionslösung 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Es wird vom Feststoff abfiltriert, der Rückstand mit MTBE gewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt.

AAV8 Funktionalisierung von Divinylcarbinolen

1 *equ.* des Divinylcarbinols wird in THF gelöst, 3.0 *equ.* NaH (60 %) werden zugegeben und es wird 30 min refluxiert. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 1.5 *equ.* des entsprechenden Alkylbromids, bzw. 1.2 *equ.* des entsprechenden Silylchlorids zugegeben. Die Reaktionslösung wird bis zum kompletten Umsatz des Edukts refluxiert (durch DC feststellbar). Die Reaktionslösung wird mit gesättigter NH₄Cl-Lösung gewaschen, es wird mit Diethylether extrahiert und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt.

AAV9 Entschützen von TBDMS-Ethern

1 *equ.* TBDMS-Ether wird in THF gelöst und 1.6 *equ.* TBAF werden zugegeben. Die Reaktionslösung wird bis zum kompletten Umsatz des Edukts bei Raumtemperatur gerührt (durch DC feststellbar). Die Reaktionslösung wird mit Wasser gewaschen, es wird mit Diethylether extrahiert und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt.

AAV10 Epoxidierungen mit mCPBA

Zu einer Lösung von 1.0 *equ.* des entsprechenden Dihydropyrans in DCM werden 1.5 *equ.* mCPBA (70 % Dispersion in Wasser) zugegeben. Es wird so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis mittels DC-Kontrolle das Ende der Reaktion bestimmt werden kann. Es wird MTBE zugegeben und mit Na₂SO₃- und Na₂CO₃-Lösungen gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wird das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt.

AAV11 Epoxidöffnung mit Benzylalkohol

Zu einer Lösung von 1.0 *equ.* des entsprechenden Epoxids in 10 *equ.* Benzylalkohol werden 0.1 *equ.* Bortrifluoridetherat bei 0 °C zugegeben. Es wird so lange bei 0 °C gerührt, bis mittels DC-Kontrolle das Ende der Reaktion bestimmt werden kann. Es wird mit einer Na₂CO₃-Lösung gequenchet. Anschließend wird mit MTBE extrahiert, die organische Phase abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingengt.

AAV12 Oxidation einer Alkoholfunktion mit TPAP/NMO

Zu einer Lösung von 1.0 *equ.* des entsprechenden Alkohols in DCM werden 0.5 g gepulvertes Molsieb (4Å) pro mmol Alkohol und 1.5 *equ.* NMO zugegeben. Anschließend werden 5 mol% TPAP zugegeben. Es wird so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis mittels DC-Kontrolle das Ende der Reaktion bestimmt werden kann. Es wird auf ein Drittel des Volumens eingengt, und durch eine kleine Säule mit Kieselgel (1cm*5cm) filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt.

AAV13 Verseifung von Carbonsäureestern

1 *equ.* der Carbonsäure wird in Ethanol und Wasser gelöst, 4.0 *equ.* NaOH werden zugegeben und es wird 8 h refluxiert. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird mit MTBE extrahiert. Die wässrige Phase wird mit HCl auf einen pH-Wert von 2 eingestellt und erneut mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wird das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingengt.

AAV14 Darstellung von Säurechloriden aus Carbonsäuren

1 *equ.* der Carbonsäure wird in 1.5 *equ.* Thionylchlorid gelöst und ein Tropfen DMF wird hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird solange refluxiert, bis kein HCl oder SO₂ mehr entsteht. Nicht umgesetztes Thionylchlorid wird unter vermindertem Druck entfernt.

AAV15 Acylierung von Evans- oder Oppolzer-Auxiliaren mit Carbonsäuren

In einem Schlenkrohr werden 1 *equ.* der Carbonsäure und 1.05 *equ.* NEt₃ in Et₂O gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nun werden 1.05 *equ.* Pivalinsäurechlorid langsam zugetropft. Es wird 5 min bei dieser Temperatur und anschliessend 1 h bei 0 °C gerührt, um das gemischte Säureanhydrid zu erhalten. In einem zweiten Schlenkrohr wird 1 *equ.* des entsprechenden Auxiliars in THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und langsam 1 *equ.* BuLi zugetropft, und 30 min

bei dieser Temperatur weitergerührt. Die Lösung, die das gemischte Säureanhydrid enthält, wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und die Lösung, welche das Lithiumsalz des Auxiliars enthält, wird zügig zugegeben. Es wird 15 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und mittels DC das Ende der Reaktion bestimmt (30 min). Die Reaktionslösung wird mit Wasser gequenchet und es wird mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, anschließend wird das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingengt.

AAV16 Alkylierungen mit NaHMDS

In einem Schlenkrohr werden 1.5 *equ.* NaHMDS in THF gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nun wird 1 *equ.* des acylierten Auxiliars, welches in THF gelöst wird langsam zugetropft. Es wird 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend werden 4 bis 5 *equ.* des Alkylierungsmittels (in THF gelöst) zügig zugetropft. Mittels DC-Kontrolle wird das Ende der Reaktion bestimmt. Bei sehr langsamer Reaktionsgeschwindigkeit wird die Lösung auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und es wird bei dieser Temperatur weitergerührt. Es wird mit H_2O gequenchet und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, anschließend wird das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingengt.

AAV17 Schützung sekundärer Alkohole mit Acetat

1.0 *equ.* des entsprechenden Alkohols, 0.1 *equ.* DMAP und 2.0 *equ.* Essigsäureanhydrid werden in DCM gelöst und auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 1.5 *equ.* NEt_3 zugegeben und mittels DC-Kontrolle das Ende der Reaktion bestimmt. Es wird mit Wasser gequenchet, mit MTBE extrahiert, die organische Phase abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet, anschließend wird das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingengt.

AAV18 Abspaltungen von Auxiliaren mit Vinylmagnesiumchlorid und CeCl_3

4.0 *equ.* $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ werden gemörsert und bei Membranpumpenvakuum 2 h bei $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Nach 2 h wird der Magnetrührer angestellt und weitere 6 h bei Membranpumpenvakuum und $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Anschließend wird auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, das Reaktionsgefäß mit Argon geflutet und 3 ml THF pro verwendetes mmol $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zugegeben. Es wird ca. 18 h bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nun wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, und langsam 3.5 *equ.* Vinylmagnesiumchlorid zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wird 1.0 *equ.* des entsprechenden acylierten Auxiliars in THF gelöst langsam zugetropft. Es wird so lange bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, bis mittels DC-Kontrolle das Ende der

Reaktion bestimmt werden kann. Es wird mit Wasser gequench und der Niederschlag mit wenig verdünnter HCl angelöst. Es wird mit MTBE extrahiert, die organische Phase abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet, anschließend wird das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt.

AAV19 Abspaltungen von Auxiliaren mit Allylmagnesiumbromid

Das Allylmagnesiumbromid wird frisch hergestellt. Dazu werden 4.0 *equ.* Magnesium in wenig THF suspendiert und langsam eine Lösung von 4.0 *equ.* Allylbromid in THF (ca. 1 molare Lösung) zugetropft. Nach dem Start der Reaktion kühlt man auf 0 °C. Die Zugabe der Allylbromidlösung sollte sehr langsam erfolgen. Anschließend werden 1.0 *equ.* des acylierten Auxiliars in THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird dann die frisch hergestellte Allylmagnesiumbromidlösung zugegeben. Es wird so lange bei -78 °C gerührt, bis mittels DC-Kontrolle das Ende der Reaktion bestimmt werden kann. Es wird mit Wasser gequench und der Niederschlag mit wenig verdünnter HCl gelöst. Es wird mit MTBE extrahiert, die organische Phase abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet, anschließend wird das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt.

4.7 Synthesevorschriften der Versuche 1 bis 39 (Kapitel 2.1)

V1 Darstellung von *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-en-säuremethylester (**2a**)

Ansatz: 36.80 g (221.45 mmol) DL-Mandelsäuremethylester (**1a**)
 31.89 g (797.21 mmol) NaH (60 %)
 85.50 ml (996.51 mmol) Allylbromid

Durchführung: analog AAV1; 250 ml THF

Aufarbeitung: Nach Destillation ($p = 0.07$ mbar; $T_S = 86$ °C) können 33.91 g (62 %) *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-en-säuremethylester (**2a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-en-säuremethylester (**2a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 205 (M^+ -41, 16), 189 (90), 157 (32), 145

(35), 129 (25), 105 (100), 71 (20). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 699 m,

732 m, 921 m, 1034 m, 1056 s, 1075 m, 1137 m, 1244 m, 1448 m, 1733

s. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$: C: 73.1 %, H: 7.4 %,

gefunden: C: 73.1 %, H: 7.4 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] =

7.42-7.37 (2H, Ph), 7.30-7.17 (3H, Ph), 5.87 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.5, 5.3, 5.3$, HC-CH₂-O),

5.61 (dddd, 1H, $J = 17.1, 10.3, 7.5, 6.3$, HC-CH₂-C), 5.25 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$,

H₂C=CH), 5.08 (dddd, 1H, $J = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5$, H₂C=CH), 5.01 (dddd, 1H, $J = 17.1, 1.5,$

1.5, 1.5, H₂C=CH), 4.97 (dm, 1H, $J = 10.3$, H₂C=CH), 3.92 (dddd, 1H, $J = 12.3, 5.3, 1.5, 1.5,$

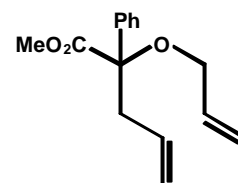
H₂C-O), 3.76 (dddd, 1H, $J = 12.3, 5.3, 1.5, 1.5$, H₂C-O), 3.63 (s, 3H, H₃C-), 2.98 (dddd, 1H, J

= 14.8, 7.5, 1.5, 1.5, H₂C-C), 2.89 (dddd, 1H, $J = 14.8, 6.3, 1.5, 1.5$, H₂C-C). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100

MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.7 ((0), C=O), 139.2 ((0), Ph), 134.4, 132.1 ((1), CH=CH₂),

128.2, 127.9, 126.1 ((1), Ph), 118.5, 116.4 ((2), CH₂=CH), 84.0 ((0), C-O), 65.5 ((2), CH₂-O),

52.3 ((3), CH₃-), 40.1 ((2), CH₂-C).



V2 Darstellung von *rac*-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-en-säureethyl-ester (**2b**)

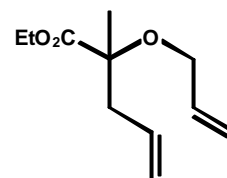
Ansatz: 60.00 g (507.90 mmol) (*S*)-Milchsäuremethylester (**1b**)
 73.14 g (1828.44 mmol) NaH (60 %)
 196.1 ml (2285.55 mmol) Allylbromid

Durchführung: analog AAV1; 300 ml THF

Aufarbeitung: Nach Destillation ($p = 40$ mbar; $T_S = 85$ °C) können 35.50 g (44 %) *rac*-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-en-säureethylester (**2b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-en-säureethylester (**2b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 199 ($M^+ + 1$, 100), 141 (50), 125 (30), 95 (18), 85 (20). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 920 m, 1110 m, 1157 m, 1252 m, 1733 s, 2983 m. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$: C: 66.6 %, H: 9.2 %, gefunden: C: 66.5 %, H: 9.1 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.95 (dddd, 1H, $J = 17.1, 10.5, 5.3, 5.3$, HC-CH₂-O), 5.81 (dddd, 1H, $J = 17.1, 10.0, 7.3, 7.3$, HC-CH₂-C), 5.31 (dm, 1H, $J = 17.1$, H₂C=CH), 5.15 (dm, 1H, $J = 17.1$, H₂C=CH), 5.14-5.08 (2H, H₂C=CH), 4.20 (q, 2H, $J = 7.3$, H₂C-O-C=O), 3.98 (d, 2H, $J = 5.3$, H₂C-O-C), 2.57 (dd, 1H, $J = 14.8, 7.3$, H₂C-C), 2.51 (dd, 1H, $J = 14.8, 7.3$, H₂C-C), 1.42 (s, 3H, H₃C-C), 1.30 (t, 3H, $J = 7.3$, H₃C-CH₂). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.6 ((0), C=O), 137.4, 132.4 ((1), CH=CH₂), 118.3, 116.3 ((2), CH₂=CH), 79.8 ((0), C-O), 65.7, 60.7 ((2), CH₂-O), 42.7 ((2), CH₂-C), 21.1 ((3), CH₃-CH₂), 14.1 ((3), CH₃-C).



V3 Darstellung von 2-Allyl-2-allyloxy-pent-4-en-säure-butylester (**2c**)

Ansatz:

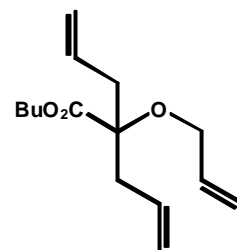
29.43 g	(222.7 mmol)	Glykolsäurebutylester (1c)
42.8 g	(1068.8 mmol)	NaH (60 %)
115.6 ml	(1336.1 mmol)	Allylbromid

Durchführung: analog AAV1; die Zugabe von NaH und Allylbromid erfolgt dreimal; 200 ml THF

Aufarbeitung: Nach Destillation ($p = 0.07$ mbar; $T_S = 80$ °C) können 20.00 g (36 %) 2-Allyl-2-allyloxy-pent-4-en-säure-butylester (**2c**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: 2-Allyl-2-allyloxy-pent-4-en-säure-butylester (**2c**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 253 ($M^+ + 1$, 100), 197 (15), 151 (15), 109 (16), 93 (20), 81 (45), 69 (46). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 918 s, 995 m, 1067 m, 1211 s, 1732 s, 2935 m, 2961 m. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$: C: 71.4 %, H: 9.6 %, gefunden: C: 71.7 %, H: 9.4 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.88 (dddd, 1H, $J = 17.3$,



10.5, 5.5, 5.3, $HC=CH_2$), 5.74 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.3, 7.5, 7.5, HC=CH_2$), 5.70 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.3, 7.5, 7.3, HC=CH_2$), 5.25 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, H_2C=CH$), 5.10 (dddd, 1H, $J = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5, H_2C=CH$), 5.09-5.03 (4H, $H_2C=CH$), 4.08 (t, 2H, $J = 6.8, H_2C-O-C=O$), 3.94 (dm, 2H, $J = 5.5, H_2C-O-C$), 2.55 (dd, 2H, $J = 14.8, 7.5, H_2C-C$), 2.50 (dd, 2H, $J = 14.8, 7.5, H_2C-C$), 1.58 (ddm, 2H, $J = 15.0, 7.3, H_2C-$), 1.35 (ddm, 2H, $J = 15.0, 7.3, H_2C-$), 0.89 (t, 3H, $J = 7.3, H_3C-$). $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 172.8 ((0), $C=O$), 134.5, 132.2, 132.2 ((1), $CH=CH_2$), 118.6, 118.6, 116.4 ((2), $CH_2=CH$), 82.1 ((0), $C-O$), 65.5, 64.7 ((2), CH_2-O), 38.8, 38.8 ((2), CH_2-C), 30.6, 19.1 ((2), CH_2-CH_2), 13.5 ((3), CH_3-).

V4 Darstellung von *rac*-2-Allyloxy-pent-4-en-säure-butylester (**2d**)

Ansatz:

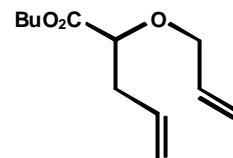
30.0 g	(227.0 mmol)	Glykolsäurebutylester (1c)
21.79 g	(544.8 mmol)	NaH (60 %)
58.4 ml	(681.0 mmol)	Allylbromid

Durchführung: analog AAV1; 200 ml THF

Aufarbeitung: Nach Destillation ($p = 0.5$ mbar; $T_S = 75$ °C) können 23.61 g (49 %) *rac*-2-Allyloxy-pent-4-en-säure-butylester (**2d**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-2-Allyloxy-pent-4-en-säure-butylester (**2d**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 213 ($M^+ + 1$, 100), 183 (20), 169 (10), 157 (50), 138 (22). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2961 m, 2936 m, 1751 s, 1734 s, 1203 m, 1113 m, 919 m. **Elementaranalyse** berechnet für $C_{12}H_{20}O_3$: C: 67.9 %, H: 9.5 %, gefunden: C: 67.8 %, H: 9.3 %. **^1H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.86 (dddd, 1H, $J = 17.1, 10.5, 6.0, 5.3, HC=CH_2$), 5.78 (dddd, 1H, $J = 17.1, 10.0, 7.0, 4.0, HC=CH_2$), 5.24 (dddd, 1H, $J = 17.1, 1.5, 1.5, 1.5, H_2C=CH$), 5.15 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5, H_2C=CH$), 5.08 (dddd, 1H, $J = 17.1, 1.5, 1.5, 1.5, H_2C=CH$), 5.04 (dm, 1H, $J = 10.0, H_2C=CH$), 4.15-4.10 (2H, H_2C-O), 4.05 (m, 1H, H_2C-O), 3.92 (m, 1H, $HC-O$), 3.89 (dddd, 1H, $J = 12.8, 6.0, 1.5, 1.5, H_2C-O$), 2.48 (dm, 1H, $J = 6.0, H_2C-C$), 2.46 (dm, 1H, $J = 6.0, H_2C-C$), 1.64-1.55 (2H, H_2C-), 1.41-1.30 (2H, H_2C-), 0.90 (t, 3H, $J = 7.5, H_3C-$). **$^{13}C-NMR$** (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 172.2 ((0), $C=O$), 134.0, 133.0 ((1), $CH=CH_2$), 117.8, 117.7 ((2), $CH_2=CH$), 77.7 ((1), $CH-O$), 71.3, 64.6 ((2), CH_2-O), 37.3, 30.6 ((2), CH_2-C), 19.0



((2), CH₂-CH₂), 13.6 ((3), CH₃-).

V5 Darstellung von *rac*-4-Allyloxy-4-phenyl-nona-1,8-dien-5-on (**3a**)

Ansatz: 5.00 g (20.30 mmol) *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-en-säuremethylester (**2a**)

35.82 ml (60.90 mmol) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung

Durchführung: analog AAV2; 100 ml Diethylether

Aufarbeitung: Nach Destillation ($p = 0.08$ mbar; $T_S = 90$ °C) können 3.50 g (64 %) *rac*-4-Allyloxy-4-phenyl-nona-1,8-dien-5-on (**3a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-4-Allyloxy-4-phenyl-nona-1,8-dien-5-on (**3a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 213 (M^+ -57, 42), 195 (30), 187 (60),

171 (15), 145 (18), 129 (15), 105 (100), 69 (20). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$

[cm^{-1}] = 702 s, 916 s, 996 s, 1072 s, 1447 m, 1642 m, 1716 s, 2924 m,

3078 m. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₈H₂₂O₂: C: 80.0 %, H

8.2 %, gefunden: C: 80.1 %, H: 8.3 %. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 7.45-7.27 (5H, Ph), 6.00 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.5, 5.0, 4.8$,

$HC-CH_2-O$), 5.66 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.3, 6.5, 6.5$, $HC-CH_2-CH_2$), 5.59 (dddd, 1H, $J =$

17.3, 10.3, 7.3, 6.5, $HC-CH_2-C-O$), 5.45 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $H_2C=CH$), 5.24

(dddd, 1H, $J = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5$, $H_2C=CH$), 5.10 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$, H_2C

=CH), 5.04 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $H_2C=CH$), 4.92 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5$,

1.5, $H_2C=CH$), 4.87 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $H_2C=CH$), 4.05 (dddd, 1H, $J = 12.8$,

4.8, 1.5, 1.5, H_2C-O), 3.85 (dddd, 1H, $J = 12.8, 5.0, 1.5, 1.5$, H_2C-O), 3.18 (dddd, 1H, $J =$

15.5, 7.3, 1.5, 1.5, H_2C-C-O), 2.85 (dddd, 1H, $J = 15.5, 6.5, 1.5, 1.5$, H_2C-C-O), 2.68 (ddd,

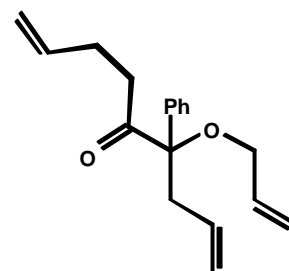
1H, $J = 15.1, 8.5, 6.5$, $H_2C-C=O$), 2.58 (ddd, 1H, $J = 15.1, 8.5, 6.5$, $H_2C-C=O$), 2.23 (dddddd,

1H, $J = 18.1, 8.5, 6.5, 6.5, 1.5, 1.5$, $H_2C-CH_2-C=O$), 2.14 (dddddd, 1H, $J = 18.1, 8.5, 6.5, 6.5$,

1.5, 1.5, $H_2C-CH_2-C=O$). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 210.4 ((0), C=O), 139.1

((0), Ph), 137.2, 134.2, 132.3 ((1), CH=CH₂), 128.5, 127.7, 125.9 ((1), Ph), 118.3, 116.0,

114.9 ((2), CH₂=CH), 87.7 ((0), C-O), 64.4 ((2), CH₂-O), 37.2, 36.0, 27.5 ((2), CH₂-).



V6 Darstellung von *rac*-4-Allyloxy-4-methyl-nona-1,8-dien-5-on (3b)

Ansatz: 10.00 g (50.44 mmol) *rac*-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-en-säureethylester (2b)

89.00 ml (151.32 mmol) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung

Durchführung: analog AAV2; 250 ml Diethylether

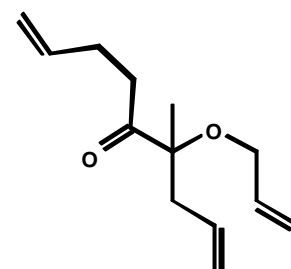
Aufarbeitung: Nach Destillation ($p = 0.12$ mbar; $T_S = 100$ °C) können 8.20 g (78 %) *rac*-4-Allyloxy-4-methyl-nona-1,8-dien-5-on (3b) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-4-Allyloxy-4-methyl-nona-1,8-dien-5-on (3b)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 209 ($M^+ + 1$, <5), 191 (12), 151 (100), 133 (20), 125 (15), 109 (12), 95 (15), 81 (18). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 917 m, 996 m, 1071 w, 1716 s, 2934 w, 2981 w.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$: C: 75.0 %, H: 9.7 %, gefunden: C: 75.0 %, H: 9.6 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ

[ppm] = 5.94 (dddd, 1H, $J = 17.1, 10.3, 5.0, 5.0$, HC-CH₂-O), 5.83 (dddd, 1H, $J = 17.1, 10.3, 6.8, 6.3$, HC-CH₂-CH₂), 5.72 (dddd, 1H, $J = 16.1, 11.3, 7.3, 7.0$, HC-CH₂-C=O), 5.34 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$, H₂C=CH), 5.19 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5$, H₂C=CH), 5.10 (dm, 1H, $J = 16.1$, H₂C=CH), 5.10 (dm, 1H, $J = 11.3$, H₂C=CH), 5.06 (dm, 1H, $J = 17.1$, H₂C=CH), 4.98 (dm, 1H, $J = 10.5$, H₂C=CH), 3.93 (dddd, 1H, $J = 12.5, 5.0, 1.5, 1.5$, H₂C-O), 3.87 (dddd, 1H, $J = 12.5, 5.0, 1.5, 1.5$, H₂C-O), 2.74 (ddd, 1H, $J = 18.1, 7.5, 4.5$, H₂C-C=O), 2.72 (dd, 1H, $J = 18.1, 7.5, 4.5$, H₂C-C=O), 2.52 (dd, 1H, $J = 14.6, 7.0$, H₂C-C-O), 2.43 (dd, 1H, $J = 14.6, 7.3$, H₂C-C-O), 2.31 (dm, 1H, $J = 13.8$, H₂C-CH₂-C=O), 2.31 (dm, 1H, $J = 13.8$, H₂C-CH₂-C=O), 1.31 (s, 3H, H₃C-). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 213.4 ((0), C=O), 137.4, 134.5, 132.4 ((1), CH=CH₂), 118.5, 116.1, 115.1 ((2), CH₂=CH), 84.1 ((0), C-O), 64.8 ((2), CH₂-O), 40.9, 36.1, 27.4 ((2), CH₂-), 20.3 ((3), CH₃-).

**V7 Darstellung von (4*S*^{*},5*R*^{*})-4-Allyloxy-4-phenyl-nona-1,8-dien-5-ol (4a)**

Ansatz: 6.10 g (22.56 mmol) *rac*-4-Allyloxy-4-phenyl-nona-1,8-dien-5-on (3a)
4.83 ml (27.07 mmol) DIBAL-H

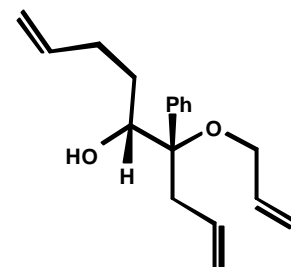
Durchführung: analog AAV3; 150 ml Diethylether

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung erhält man 5.97 g (97 %) (4*S*^{*},5*R*^{*})-4-Allyloxy-4-

phenyl-nona-1,8-dien-5-ol (**4a**).

Spektroskopische Daten: (4*S*^{*},5*R*^{*})-4-Allyloxy-4-phenyl-nona-1,8-dien-5-ol (**4a**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 215 (*M*⁺-57, 50), 197 (70), 187 (45), 145 (25), 131 (27), 105 (100), 91 (20), 69 (20), 55 (22). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 705 s, 916 s, 1069 s, 1446 m, 1640 m, 2925 m, 2979 w, 3568 bw. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₈H₂₄O₂: C: 79.4 %, H: 8.9 %, gefunden: C: 79.4 %, H: 8.9 %.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.35-7.15 (5H, Ph), 6.00 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 10.5, 7.5, 6.3, HC-CH₂-C), 5.84 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 10.5, 5.3, 5.0, HC-CH₂-O), 5.62 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 10.3, 6.5, 6.5, HC-CH₂-CH₂), 5.24 (dm, 1H, *J* = 17.1, H₂C=CH), 5.14 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.07 (dm, 1H, *J* = 10.3, H₂C=CH), 5.06 (dm, 1H, *J* = 10.3, H₂C=CH), 4.85 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 4.81 (dddd, 1H, *J* = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 3.88 (dddd, 1H, *J* = 12.6, 5.3, 1.5, 1.5, H₂C-O), 3.69 (dm, 1H, *J* = 12.6, H₂C-O), 3.69 (m, 1H, HC-OH), 3.05 (dd, 1H, *J* = 15.5, 7.5, H₂C-C-O), 2.70 (dd, 1H, *J* = 15.5, 6.3, H₂C-C-O), 2.14 (m, 1H, H₂C-CH₂-C-OH), 1.94 (m, 1H, H₂C-CH₂-C-OH), 1.94 (bs, 1H, HO-), 1.57 (dddd, 1H, *J* = 15.5, 9.0, 7.0, 1.5, H₂C-C-OH), 1.03 (dddd, 1H, *J* = 15.5, 9.3, 5.0, 1.5, H₂C-C-OH). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 140.4 ((0), Ph), 138.5, 134.9, 134.0 ((1), CH=CH₂), 128.1, 127.4, 127.3 ((1), Ph), 117.6, 115.5, 114.5 ((2), CH₂=CH), 83.0 ((0), C-O), 76.4 ((1), CH-OH), 63.6 ((2), CH₂-O), 36.2, 30.6, 30.2 ((2), CH₂-).

V8 Darstellung von (4*R*^{*},5*R*^{*})- und (4*R*^{*},5*S*^{*})-4-Allyloxy-4-methyl-nona-1,8-dien-5-ol (**4b**)

Ansatz: 5.00 g (24.00 mmol) *rac*-4-Allyloxy-4-methyl-nona-1,8-dien-5-on (**3b**)
6.42 ml (36.01 mmol) DIBAL-H

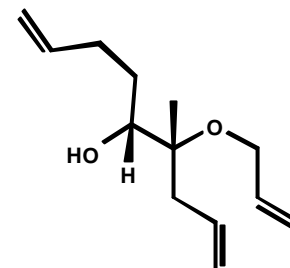
Durchführung: analog AAV3; 150 ml Diethylether

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung erhält man 5.02 g (99 %) (4*R*^{*},5*R*^{*})- und (4*R*^{*},5*S*^{*})-4-Allyloxy-4-methyl-nona-1,8-dien-5-ol (**4b**) (dr = 1:1).

Spektroskopische Daten: (4*R*^{*},5*R*^{*})-4-Allyloxy-4-methyl-nona-1,8-dien-5-ol (**4b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 153 (M^+ -57, 100), 135 (60), 111 (8), 95 (15), 81 (5), 70 (5). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 914 s, 997 m, 1066 s, 1380 w, 1641 m, 2927 m, 2979 m, 3476 bw.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C: 74.2 %, H: 10.5 %, gefunden: C: 74.1 %, H: 10.5 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ



[ppm] = 5.93-5.74 (3H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.24 (dddd, 1H, $J = 17.1, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.10 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.08-4.99 (3H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.94 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 3.95-3.89 (2H, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.55 (ddd, 1H, $J = 9.8, 3.3, 3.0$, $\text{HC}-\text{OH}$), 2.40 (m, 1H, $\text{HO}-$), 2.40-2.03 (4H, $\text{H}_2\text{C}-$), 1.60-1.40 (2H, $\text{H}_2\text{C}-$), 1.08 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 138.6, 135.3, 133.3 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 117.7, 115.9, 114.7 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 79.4 ((0), $\text{C}-\text{O}$), 74.1 ((1), $\text{CH}-\text{OH}$), 62.5 ((2), CH_2-O), 38.9, 30.8, 30.2 ((2), CH_2-), 17.8 ((3), CH_3-).

Spektroskopische Daten: ($4R^*,5S^*$)-4-Allyloxy-4-methyl-nona-1,8-dien-5-ol (**4b**)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 138.6, 135.5, 134.3 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 117.3, 115.6, 114.7 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 79.0 ((0), $\text{C}-\text{O}$), 74.8 ((1), $\text{CH}-\text{OH}$), 62.5 ((2), CH_2-O), 39.1, 31.0, 30.3 ((2), CH_2-), 19.0 ((3), CH_3-).

V9 Darstellung von (($1S^*,2R^*$))-1-Allyl-1,2-bis-allyloxy-hex-5-enyl)-benzol (**5a**)

Ansatz:

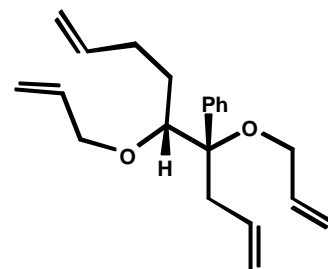
2.00 g	(7.34 mmol)	($4S^*,5R^*$)-4-Allyloxy-4-phenyl-nona-1,8-dien-5-ol (4a)
0.35 g	(8.81 mmol)	NaH (60 %)
0.95 ml	(11.01 mmol)	Allylbromid

Durchführung: analog AAV4; 100 ml THF

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung erhält man 2.20 g (96 %) (($1S^*,2R^*$))-1-Allyl-1,2-bis-allyloxy-hex-5-enyl)-benzol (**5a**).

Spektroskopische Daten: (($1S^*,2R^*$))-1-Allyl-1,2-bis-allyloxy-hex-5-enyl)-benzol (**5a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 255 (M^+ -57, 28), 213 (12), 197 (100), 187 (90), 155 (20), 145 (30), 129 (18), 105 (85), 81 (30), 69 (20). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 704 s, 916 s, 994 m, 1070 s, 1096 m, 1132 m, 1446 w, 2860 w, 2926 w, 3076 w.



Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2$: C: 80.7 %, H: 9.0 %,

gefunden: C: 81.0 %, H: 9.1 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.43-7.38 (2H, Ph), 7.35-7.30 (2H, Ph), 7.25 (m, 1H, Ph), 6.06-5.89 (3H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.71 (dddd, 1H, $J = 17.3$, 10.3, 7.0, 6.3, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$), 5.35 (dddd, 1H, $J = 17.1$, 1.5, 1.5, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$), 5.28 (dddd, 1H, $J = 17.1$, 1.5, 1.5, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.19 (dddd, 1H, $J = 17.3$, 1.5, 1.5, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.18-5.11 (3H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.94 (dddd, 1H, $J = 17.3$, 1.5, 1.5, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.90 (dddd, 1H, $J = 10.3$, 1.5, 1.5, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.24 (dddd, 1H, $J = 12.8$, 5.3, 1.5, 1.5, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 4.16 (dddd, 1H, $J = 12.8$, 5.3, 1.5, 1.5, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.96 (dddd, 1H, $J = 12.8$, 5.0, 1.5, 1.5, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.84 (dddd, 1H, $J = 12.8$, 4.5, 1.5, 1.5, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.57 (dd, 1H, $J = 9.3$, 2.8, $\text{HC}-\text{O}$), 3.13 (ddm, 1H, $J = 15.6$, 7.5, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}$), 2.82 (dddd, 1H, $J = 15.6$, 5.8, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}$), 2.12 (dm, 1H, $J = 15.1$, $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}$), 2.02 (dm, 1H, $J = 15.1$, $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}$), 1.66 (dddd, 1H, $J = 14.1$, 9.3, 6.8, 2.8, $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{C}$), 1.16 (dddd, 1H, $J = 14.3$, 9.3, 9.3, 5.3, $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{C}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 141.0 ((0), Ph), 138.8, 135.3, 135.1, 134.3 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.6, 127.5, 126.9 ((1), Ph), 117.5, 115.9, 115.1, 114.5 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 83.5 ((0), $\text{C}-\text{O}$), 83.0 ((1), $\text{CH}-\text{O}$), 73.7, 63.1 ((2), CH_2-O), 37.2, 30.9, 30.1 ((2), CH_2-).

V10 Darstellung von ($4R^*$, $5R^*$)- und ($4R^*$, $5S^*$)-4,5-Bis-allyloxy-4-methyl-nona-1,8-dien (**5b**)

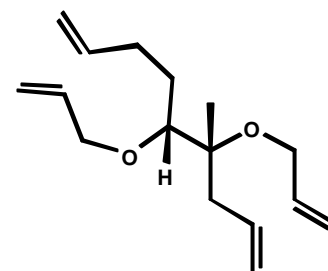
Ansatz: 3.20 g (15.20 mmol) ($4R^*$, $5R^*$)- und ($4R^*$, $5S^*$)-4-Allyloxy-4-methyl-nona-1,8-dien-5-ol (**4b**) (dr = 1:1)
 0.73 g (18.30 mmol) NaH (60 %)
 1.97 ml (22.80 mmol) Allylbromid

Durchführung: analog AAV4; 100 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 20:1) können 2.20 g (58 %) ($4R^*$, $5R^*$)- und ($4R^*$, $5S^*$)-4,5-Bis-allyloxy-4-methyl-nona-1,8-dien (**5b**) isoliert werden (dr = 1:1).

Spektroskopische Daten: ($4R^*$, $5R^*$)-4,5-Bis-allyloxy-4-methyl-nona-1,8-dien (**5b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 193 (M^+ -57, 80), 165 (10), 151 (20), 135 (30), 125 (45), 115 (50), 95 (40), 81 (100), 67 (76), 55 (56). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 914 s, 995 m, 1072 m, 1095 m, 1130 m, 1641 m, 2858 m, 2928 m, 2979 m, 3077 m.



Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$: C: 76.8 %, H: 10.5 %, gefunden: C: 76.9 %, H: 10.5 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ

[ppm] = 5.96-5.74 (4H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.24 (dddd, 1H, $J = 17.1, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.13 - 5.02 (5H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.01 (dddd, 1H, $J = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.94 (dm, 1H, $J = 10.0$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.17 (dddd, 1H, $J = 12.6, 5.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 4.09-3.87 (3H, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.26 (dd, 1H, $J = 9.8, 2.0$, $\text{HC}-\text{O}$), 2.44 (ddm, 1H, $J = 14.8, 7.0$, $\text{H}_2\text{C}-$), 2.33-2.23 (2H, $\text{H}_2\text{C}-$), 2.08 (ddm, 1H, $J = 14.8, 7.3$, $\text{H}_2\text{C}-$), 1.65 (dddm, 1H, $J = 13.8, 7.0, 2.3$, $\text{H}_2\text{C}-$), 1.52 (dddm, 1H, $J = 13.8, 9.3, 5.3$, $\text{H}_2\text{C}-$), 1.15 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 138.7, 135.9, 135.5, 134.2 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 117.2, 115.9, 115.2, 114.7 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 84.1 ((1), $\text{CH}-\text{O}$), 80.0 ((0), $\text{C}-\text{O}$), 74.0, 63.1 ((2), CH_2-O), 39.6, 30.9, 30.0 ((2), CH_2-), 19.7 ((3), CH_3-).

V11 Darstellung von ($3S^*,4R^*$)- und ($3S^*,4S^*$)-4-Allyloxy-4-phenyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**6a**)

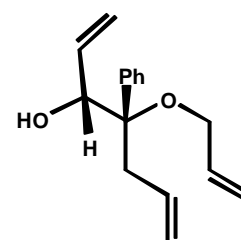
Ansatz: 10.00 g (40.60 mmol) *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-en-säuremethyl-ester (**2a**)
8.05 ml (44.66 mmol) DIBAL-H
35.80 ml (60.90 mmol) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung

Durchführung: analog AAV5; 200 ml Diethylether

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 20:1) können 5.00 g (50 %) ($3S^*,4R^*$)- und ($3S^*,4S^*$)-4-Allyloxy-4-phenyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**6a**) isoliert werden (dr = 2.4:1).

Spektroskopische Daten: ($3S^*,4R^*$)-4-Allyloxy-4-phenyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**6a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 203 (M^+ -41, <5), 187 (100), 169 (33), 145 (22), 117 (23), 105 (95), 69 (28), 55 (15). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 706 s, 920 s, 1069 s, 1233 m, 1446 m, 1732 m, 3077 m, 3512 bm.



Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$: C: 78.7 %, H: 8.3 %, gefunden: C: 78.7 %, H: 8.3 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] =

7.37-7.26 (5, Ph), 6.01-5.90 (2H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.39 (ddd, 1H, $J = 17.5, 10.3, 7.0$, $\text{HC}-\text{CH}-\text{OH}$),

5.32 (dddd, 1H, $J = 17.5, 1.5, 1.5, 1.5$, $H_2C=CH$), 5.22 (dddd, 1H, $J = 17.1, 1.5, 1.5, 1.5$, $H_2C=CH$), 5.19 (dddd, 1H, $J = 17.8, 1.5, 1.5, 1.5$, $H_2C=CH$), 5.18 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $H_2C=CH$), 5.19 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $H_2C=CH$), 5.11 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $H_2C=CH$), 4.41 (dm, 1H, $J = 7.0$, $HC-OH$), 3.97 (dddd, 1H, $J = 12.3, 5.8, 1.5, 1.5$, H_2C-O), 3.83 (dddd, 1H, $J = 12.3, 5.3, 1.5, 1.5$, H_2C-O), 2.94 (ddm, 1H, $J = 15.5, 7.0$, H_2C-C), 2.83 (dddd, 1H, $J = 15.5, 5.5, 1.5, 1.5$, H_2C-C), 2.73 (d, 1H, $J = 2.5$, $HO-$). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 139.0 ((0), Ph), 135.7, 134.6, 133.1 ((1), $CH=CH_2$), 127.7, 127.5, 127.3 ((1), Ph), 118.3, 118.1, 116.0 ((2), $CH_2=CH$), 82.1 ((0), $C-O$), 77.1 ((1), $CH-O$), 63.8 ((2), CH_2-O), 36.7 ((2), CH_2-).

Spektroskopische Daten: ($3S^*,4S^*$)-4-Allyloxy-4-phenyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**6a**)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), (Signalüberlappung mit ($3S^*,4R^*$)-**6a**): [ppm] = 7.37-7.26 (5H, Ph), 6.09 (dddd, 1H, $J = 17.2, 10.3, 6.8, 6.5$, $HC=CH_2$), 4.00 (dddd, 1H, $J = 13.1, 5.3, 1.5, 1.5$, H_2C-O), 3.81 (dddd, 1H, $J = 13.1, 4.8, 1.5, 1.5$, H_2C-O), 3.12 (ddm, 1H, $J = 15.3, 7.5$, H_2C-C), 2.78 (ddm, 1H, $J = 15.3, 6.5$, H_2C-C), 2.72 (bs, 1H, $HO-$). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 140.0 ((0), Ph), 133.9, 134.8, 135.8 ((1), $CH=CH_2$), 127.9, 127.5, 127.3 ((1), Ph), 117.8, 116.3, 115.5 ((2), $CH_2=CH$), 83.0 ((0), $C-O$), 77.6 ((1), $CH-O$), 63.7 ((2), CH_2-O), 36.5 ((2), CH_2-).

V12 Darstellung von ($3S^*,4S^*$)- und ($3S^*,4R^*$)-4-Allyloxy-4-methyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**6b**)

Ansatz:

10.00 g (50.44 mmol)	<i>rac</i> -2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-en-säureethylester (2b)
9.90 ml (55.48 mmol)	DIBAL-H
44.50 ml (75.66 mmol)	Vinylmagnesiumchlorid-Lösung

Durchführung: analog AAV5; 200 ml Diethylether

Aufarbeitung: Nach Destillation ($p = 0.08$ mbar; $T_S = 90$ °C) können 7.20 g (78 %) ($3S^*,4S^*$)- und ($3S^*,4R^*$)-4-Allyloxy-4-methyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**6b**) isoliert werden (dr=1.8:1).

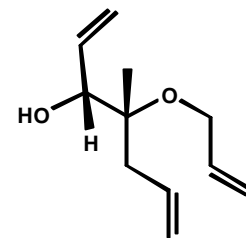
Spektroskopische Daten: ($3S^*,4S^*$)-4-Allyloxy-4-methyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**6b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 165 (M^+ -17, <5), 141 (8), 125 (100), 107 (60), 95 (20), 81 (22), 69 (18), 55 (78). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 919 s, 996 s, 1065 s, 1129 m, 1378 m, 1423 m, 1458 m, 2981 m, 3464 bm.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C: 72.5 %, H: 10.0 %, gefunden: C: 72.4 %, H: 10.0 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), (Signalüberlappung mit (3*S**,4*R**)-6b): δ [ppm] = 5.95-5.76 (3H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.32 (dm, 1H, $J = 17.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.25 (dm, 1H, $J = 17.1$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.20 (dm, 1H, $J = 10.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.12-5.01 (3H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.07 (d, 1H, $J = 5.8$, HC-OH), 3.96 (d, 2H, $J = 5.0$, $\text{H}_2\text{C-O}$), 2.59, 2.46 (s, 1H, HO-), 2.43 (dd, 1H, $J = 14.8, 7.0$, $\text{H}_2\text{C-C}$), 2.36 (dd, 1H, $J = 14.8, 7.5$, $\text{H}_2\text{C-C}$), 2.25 (dd, 1H, $J = 14.8, 7.5$, $\text{H}_2\text{C-C}$), 2.17 (dd, 1H, $J = 14.8, 7.0$, $\text{H}_2\text{C-C}$), 1.13, 1.09 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), (Signalüberlappung mit (3*S**,4*R**)-6b): δ [ppm] = 136.4, 135.8, 135.3, 135.1, 134.1, 133.2 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 118.0, 117.7, 117.5, 116.9, 116.0, 155.7 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 79.0, 78.8 ((0), C-O), 76.7, 76.2 ((1), CH-OH), 62.7, 62.7 ((2), $\text{CH}_2\text{-O}$), 39.2, 38.9 ((2), $\text{CH}_2\text{-}$), 19.0, 17.9 ((3), $\text{CH}_3\text{-}$).



V13 Darstellung von (1*S**,2*R**)-(1-Allyl-1,2-bis-allyloxy-but-3-enyl)-benzene (7a)

Ansatz:

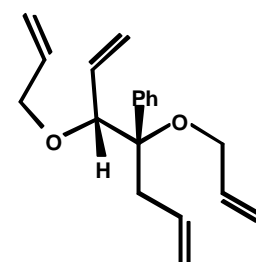
2.70 g	(11.01 mmol)	(3 <i>S</i> *,4 <i>R</i> *)-4-Allyloxy-4-phenyl-hepta-1,6-dien-3-ol (6a)
0.53 g	(13.21 mmol)	NaH (60 %)
1.42 ml	(16.51 mmol)	Allylbromid

Durchführung: analog AAV4; 100 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 20:1) können 2.0 g (64 %) (1*S**,2*R**)-(1-Allyl-1,2-bis-allyloxy-but-3-enyl)-benzene (7a) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (1*S**,2*R**)-(1-Allyl-1,2-bis-allyloxy-but-3-enyl)-benzene (7a)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 227 (M^+ -57, <5), 187 (30), 169 (15), 157 (15), 145 (20), 129 (15), 117 (20), 105 (100), 91 (18), 81 (18), 69 (30), 55 (20). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 712 m, 919 s, 994 m, 1072 s, 1124 m, 1422 w, 1446 w, 2865 w, 2982 w, 3077w. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C: 80.2 %, H: 8.5 %, gefunden: C: 80.4 %, H:



8.6 %. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.39-7.22 (5H, Ph), 5.95 (ddm, 1H, *J* = 17.3, 10.3, HC=CH₂), 5.94-5.80 (2H, HC=CH₂), 5.55 (ddd, 1H, *J* = 17.5, 10.3, 7.3, HC=CH₂), 5.38 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.7, 1.7, 1.7, H₂C=CH), 5.24 (dddd, 1H, *J* = 10.3, 1.7, 1.7, 1.7, H₂C=CH), 5.22 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.7, 1.7, 1.7, H₂C=CH), 5.18 (dddd, 1H, *J* = 10.0, 1.7, 1.7, 1.7, H₂C=CH), 5.17-5.10 (4H, H₂C=CH), 4.04-3.96 (5H, H₂C-O, HC-O), 3.81 (dddd, 1H, *J* = 13.1, 5.5, 1.7, 1.7, H₂C-O), 3.12 (dd, 1H, *J* = 14.8, 7.3, H₂C-C), 2.72 (dddd, 1H, *J* = 14.8, 6.3, 1.7, 1.7, H₂C-C). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 140.3 ((O), Ph), 135.2, 135.0, 134.7, 133.7 ((1), CH=CH₂), 127.8, 127.4, 126.8 ((1), Ph), 119.0, 118.1, 115.9, 115.0 ((2), CH₂=CH), 82.9 ((1), CH-O), 82.5 ((O), C-O), 69.4, 63.6 ((2), CH₂-O), 38.8 ((2), CH₂-).

V14 Darstellung von (3*R*^{*},4*R*^{*})- und (3*R*^{*},4*S*^{*})-3,4-Bis-allyloxy-4-methyl-hepta-1,6-dien (7b)

Ansatz: 2.40 g (13.17 mmol) (3*S*^{*},4*S*^{*})- und (3*S*^{*},4*R*^{*})-4-Allyloxy-4-methyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**6b**) (dr=1.8:1)
 0.63 g (15.80 mmol) NaH (60 %)
 1.70 ml (19.76 mmol) Allylbromid

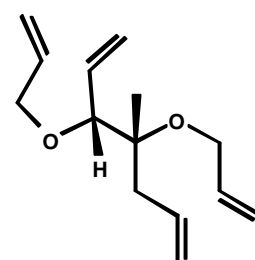
Durchführung: analog AAV4; 100 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 20:1) können 1.80 g (61 %) (3*R*^{*},4*R*^{*})- und (3*R*^{*},4*S*^{*})-3,4-Bis-allyloxy-4-methyl-hepta-1,6-dien (**7b**) isoliert werden (dr=1.8:1).

Spektroskopische Daten: (3*R*^{*},4*R*^{*})-3,4-Bis-allyloxy-4-methyl-hepta-1,6-dien (**7b**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 165 (M⁺-57, 18), 125 (30), 107 (55), 95 (37), 81 (54), 55 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 917 s, 995 m, 1074 s, 1128 m, 1641 w, 2862 w, 2980 m, 3078 w. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₄H₂₂O₂: C: 75.6 %, H: 10.0 %, gefunden: C: 75.8 %, H:

9.9 %. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.92-5.75 (4H, HC=CH₂), 5.23 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 2.0, 2.0, 2.0, H₂C=CH), 5.23 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 2.0, 2.0, 2.0, H₂C=CH), 5.22 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.12 (dddd, 1H, *J* = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.08-5.01 (3H, H₂C=CH), 4.97 (dm, 1H, *J* = 10.3, H₂C=CH), 4.09-3.95 (3H, H₂C-O), 3.77 (dddd, 1H, *J* = 12.8, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C-O), 3.68 (d, 1H, *J* = 7.0, HC-O), 2.48 (dd, 1H, *J* = 14.5, 7.3, H₂C-C), 2.27 (dd, 1H, *J* = 14.5, 7.3, H₂C-C), 1.13 (s, 3H,



H_3C -). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 135.8, 135.0, 134.9, 134.2 ((1), $CH=CH_2$), 118.3, 117.4, 116.8, 115.3 ((2), $CH_2=CH$), 83.8 ((0), $CH-O$), 78.4 ((0), $C-O$), 69.8, 63.2 ((2), CH_2-O), 40.2 ((2), CH_2 -), 18.0 ((3), CH_3 -).

Spektroskopische Daten: ($3R^*$, $4S^*$)-3,4-Bis-allyloxy-4-methyl-hepta-1,6-dien (**7b**)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), (Signalüberlappung mit ($3R^*$, $4R^*$)-**7b**): δ [ppm] = 5.65 (dddd, 1H, $J = 17.1, 10.0, 7.0, 7.0$, $HC=CH_2$), 3.62 (d, 1H, $J = 7.8$, $HC-O$), 2.56 (dd, 1H, $J = 14.5, 7.0$, H_2C-C), 1.24 (s, 3H, H_3C -). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 136.1, 136.0, 135.1, 134.8 ((1), $CH=CH_2$), 117.4, 116.3, 116.2, 115.6 ((2), $CH_2=CH$), 85.4 ((0), $CH-O$), 78.5 ((0), $C-O$), 69.7, 63.8 ((2), CH_2-O), 39.8 ((2), CH_2 -), 20.4 ((3), CH_3 -).

V15 Darstellung von *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-en-1-ol (**8a**)

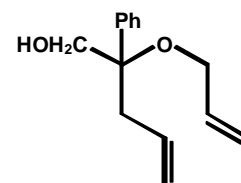
Ansatz: 12.00 g (48.72 mmol) *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-en-säuremethyl-
ester (**2a**)
19.10 ml (107.19 mmol) DIBAL-H

Durchführung: analog AAV3, 200 ml Diethylether

Aufarbeitung: Nach Destillation ($p = 0.06$ mbar; $T_S = 90$ °C) können 8.33 g (78 %) *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-en-1-ol (**8a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-en-1-ol (**8a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 161 (M^+ -57, 10), 142 (20), 131 (100), 116 (35), 105 (20), 91 (72), 65 (22), 51 (11). IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 702 s, 770 m, 919 s, 997 s, 1070 s, 1126 s, 1446 m, 1495 m, 1641 m, 2881 m, 2918 m, 2979 m, 3076 m, 3443 bm. Elementaranalyse berechnet für



$C_{14}H_{18}O_2$: C: 77.0 %, H: 8.3 %, gefunden: C: 76.8 %, H: 8.3 %. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.40-7.25 (5H, Ph), 5.93 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.5, 5.3, 5.3$, $HC-CH_2-O$), 5.73 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.3, 7.0, 7.0$, $HC-CH_2-C$), 5.32 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $H_2C=CH$), 5.16 (dddd, 1H, $J = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5$, $H_2C=CH$), 5.12 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $H_2C=CH$), 5.07 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $H_2C=CH$), 3.85 (dddd, 1H, $J = 12.3, 5.3, 1.5, 1.5$, H_2C-O-C), 3.84 (d, 2H, $J = 6.5$, H_2C-OH), 3.78 (dddd, 1H, $J = 12.3, 5.3, 1.5, 1.5$, H_2C-O-C), 2.77 (dddd, 1H, $J = 14.6, 7.0, 1.5, 1.5$, H_2C-C), 2.71 (dddd, 1H, $J = 14.6, 7.0, 1.5, 1.5$, H_2C-C), 1.96 (t, 1H, $J = 6.5$, HO -). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] =

141.1 ((0), Ph), 134.8, 133.1 ((1), CH=CH₂), 128.3, 127.4, 126.4 ((1), Ph), 118.2, 116.1 ((2), CH₂=CH), 81.0 ((0), C-O), 65.6, 63.5 ((2), CH₂-O), 39.5 ((2), CH₂-C).

V16 Darstellung von *rac*-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-en-1-ol (**8b**)

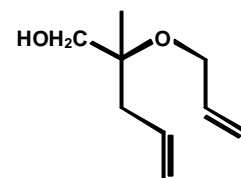
Ansatz: 3.20 g (16.14 mmol) *rac*-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-en-säureethyl-
ester (**2b**)
6.31 ml (35.51 mmol) DIBAL-H

Durchführung: analog AAV3; 100 ml Diethylether

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung erhält man 2.50 g (99 %) *rac*-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-en-1-ol (**8b**).

Spektroskopische Daten: *rac*-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-en-1-ol (**8b**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 125 (M⁺-31, 10), 115 (12), 99 (95), 81 (100), 69 (28), 57 (15). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 917 s, 1055 s, 999 m, 1125 m, 2873 m, 2931 m, 2978 m, 3427 bm. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.82 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 10.3, 5.3, 5.3, HC-CH₂-O), 5.71 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 10.3, 7.3, 7.3, HC-CH₂-C), 5.19 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.04 (dddd, 1H, *J* = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.00 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.00 (dddd, 1H, *J* = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 3.86 (d, 2H, *J* = 5.3, H₂C-O), 3.40 (d, 1H, *J* = 11.5, H₂C-OH), 3.35 (d, 1H, *J* = 11.5, H₂C-OH), 2.41 (bs, 1H, HO-), 2.25 (dddd, 1H, *J* = 15.8, 7.3, 1.5, 1.5, H₂C-C), 2.21 (dddd, 1H, *J* = 15.8, 7.3, 1.5, 1.5, H₂C-C), 1.17 (s, 3H, H₃C-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 135.3, 133.5 ((1), CH=CH₂), 117.7, 115.8 ((2), CH₂=CH), 77.1 ((0), C-O), 66.9, 62.6 ((2), CH₂-O), 39.8 ((2), CH₂-C), 19.5 ((2), CH₃-).



V17 Darstellung von 2-Allyloxy-2-allyl-pent-4-en-1-ol (**8c**)

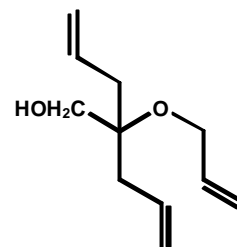
Ansatz: 1.75 g (6.90 mmol) 2-Allyl-2-allyloxy-pent-4-en-säure-butylester
(**2c**)
2.70 ml (15.18 mmol) DIBAL-H

Durchführung: analog AAV3; 50 ml Diethylether

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung erhält man 1.23 g (97 %) 2-Allyloxy-2-allyl-pent-

4-en-1-ol (**8c**).Spektroskopische Daten: 2-Allyloxy-2-allyl-pent-4-en-1-ol (**8c**)

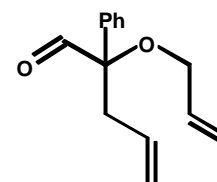
GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 125 (M^+ -57, 60), 107 (100), 81 (95). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 916 s, 1071 s, 1439 m, 1640 s, 2925 m, 3076 m, 3445 s. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C: 72.5 %, H: 9.9 %, gefunden: C: 71.9 %, H: 9.8 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.84 (ddt, 1H, $J = 17.3, 10.3, 5.3$, HC-CH₂-O), 5.76 (ddt, 2H, $J = 17.1, 10.3, 7.3$, HC-CH₂-C), 5.22 (dddd, 1H, $J = 17.1, 1.8, 1.8, 1.8$, H₂C=CH), 5.10-5.01 (3H, H₂C=CH), 3.92 (ddd, 1H, $J = 5.3, 1.5, 1.5$, H₂C-O), 3.44 (d (br.), 2H, $J = 4.3$, H₂C-OH), 2.31 (dd, 2H, $J = 14.3, 7.3$, H₂C-), 2.22 (dd, 1H, $J = 14.3, 7.3$, H₂C-), 2.05 (t(br.), 1H, $J = 4.3$, HO-). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 135.0, 133.1 ((1), CH=CH₂), 118.1, 116.0 ((2), CH₂=CH), 78.7 ((0), C-O), 64.5, 62.4 ((2), CH₂-O), ((2), CH₂-C).

**V18 Darstellung von *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-enal (**9a**)**

5.00 g (22.9 mmol) *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-en-1-ol (**8a**) werden in 100 ml DCM gelöst und 12.93 g (34.3 mmol) PDC werden zugegeben. Es wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat unter reduziertem Druck eingengt. Der Rückstand wird in 100 ml Diethylether aufgenommen, durch eine 10 cm Schicht Kieselgel filtriert, mit eiskalter HCl- und NaHCO₃-Lösung gewaschen, und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingengt. Nach Kugelrohrdestillation ($p = 0.13$ mbar; $T_{\text{S}} = 140$ °C) können 3.33 g (67 %) *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-enal (**9a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-enal (**9a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 217 (M^+ +1, 30), 187 (70), 131 (80), 105 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 706 s, 929 m, 990 s, 1071 m, 1732 s, 2809 w, 3079 w. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.48 (s, 1H, HC=O), 7.35-7.18 (5H, Ph), 5.87 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.3, 5.3, 5.3$, HC-CH₂-O), 5.56 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.3, 7.0, 6.8$, HC-CH₂-C), 5.29 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$, H₂C=CH), 5.11 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5$, H₂C=CH), 5.03 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$, H₂C=CH), 4.98 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.3, 1.3, 1.3$, H₂C=CH), 3.92 (dddd, 1H, $J = 12.3, 5.3, 1.5, 1.5$, H₂C-O), 3.87 (dddd, 1H, $J = 12.3, 5.3, 1.5, 1.5$, H₂C-O), 2.96



(ddm, 1H, $J = 15.1, 7.0$, H_2C-C), 2.78 (ddm, 1H, $J = 15.1, 7.0$, H_2C-C). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 200.1 ((0), C=O), 136.4 ((0), Ph), 134.1, 131.5 ((1), CH=CH₂), 128.7, 128.2, 126.7 ((1), Ph), 118.8, 116.7 ((2), CH₂=CH), 85.9 ((0), C-O), 64.7 ((2), CH₂-O), 36.4 ((2), CH₂-C).

V19 Darstellung von 4-Allyloxy-4-allyloxymethyl-hepta-1,6-diene (10c)

Ansatz:

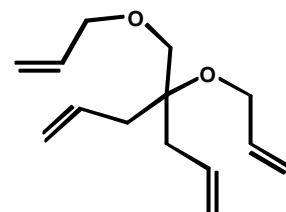
1.20 g	(6.60 mmol)	2-Allyloxy-2-allyl-pent-4-en-1-ol (8c)
0.32 g	(7.92 mmol)	NaH (60 %)
0.85 ml	(9.9 mmol)	Allylbromid

Durchführung: analog AAV4; 100 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 10:1) können 0.87 g (59 %) 4-Allyloxy-4-allyloxymethyl-hepta-1,6-diene (**10c**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: 4-Allyloxy-4-allyloxymethyl-hepta-1,6-diene (**10c**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 223 ($M^+ + 1$, 5), 107 (40), 95 (50), 81 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 811 s, 916 s, 1090 s, 1640 m, 2861 s, 3077 s. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.95-5.75 (4H, HC=CH₂), 5.27-5.03 (8H, H₂C=CH), 4.01 (ddd, 2H, $J = 5.3, 1.5, 1.5$, H₂C-O-CH₂-C), 3.94 (ddd, 2H, $J = 5.4, 1.5, 1.5$, H₂C-O-CH₂-C), 3.33 (s, 2H, H₂C-O-CH₂-CH), 2.33 (d, 4H, $J = 7.0$, H₂C-C-CH₂-O). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 135.6, 134.9, 133.7 ((1), CH=CH₂), 117.8, 116.7, 115.7 ((2), CH₂=CH), 78.2 ((0), C-O), 72.3, 72.2, 63.0 ((2), CH₂-O), 38.0 ((2), CH₂-C).



V20 Darstellung von *rac*-2-Phenyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-carboxyl-säuremethyl-ester (11a)

Ansatz A:

0.50 g	(2.03 mmol)	<i>rac</i> -2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-en-säuremethyl-ester (2a)
0.05 g	(3 mol%)	Ruthenium-Katalysator 2

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 10 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel,

Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 0.40 g (90 %) *rac*-2-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-carboxyl-säuremethylester(**11a**) isoliert werden.

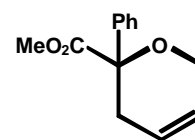
Ansatz B: 0.30 g (1.21 mmol) *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-en-säuremethylester (**2a**)
0.034 g (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **4**

Durchführung: analog AAV6 (Variante B); 10 ml Toluol

Aufarbeitung: Nach Kugelrohrdestillation ($p = 0.11$ mbar; $T_S = 175$ °C) können 0.26 g (98 %) *rac*-2-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-carboxyl-säuremethylester (**2a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-2-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-carboxylsäuremethylester (**11a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 219 ($M^+ + 1$, <5), 201 (34), 169 (20), 159 (70), 105 (100), 77 (30), 51 (22). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 673 s, 699 s, 726 s, 765 s, 1053 s, 1096 s, 1197 s, 1221 s, 1267 s, 1449 s, 1732 s, 2862 m, 2935



m. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$: C: 71.5 %, H: 6.5 %, gefunden: C: 71.7 %, H: 6.5 %. **Schmelzpunkt:** 69 °C. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.59-7.53 (2H, Ph), 7.40-7.27 (3H, Ph), 5.91 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4/H_5), 5.74 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4/H_5), 4.51 (dddd, 1H, $J = 17.0, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5$, H_6), 4.29 (dddd, 1H, $J = 17.0, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5$, H_6), 3.71 (s, 3H, $H_3\text{C-}$), 3.09 (dddd, 1H, $J = 17.1, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5$, H_3), 2.58 (dddd, 1H, $J = 17.1, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5$, H_3). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.7 ((0), C=O), 140.2 ((0), Ph), 128.4, 127.9, 125.7, 125.1, 122.4 ((1), Ph, C4, C5), 78.6 ((0), C2), 63.3 ((2), C6), 52.5 ((3), $\text{CH}_3\text{-}$), 32.3 ((2), C3).

V21 Darstellung von *rac*-2-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-carboxyl-säureethylester (**11b**)

Ansatz A: 0.60 g (3.03 mmol) *rac*-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-en-säureethylester (**2b**)
0.08 g (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 0.49 g (95 %) *rac*-2-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-carboxyl-säureethylester (**11b**) isoliert werden.

Ansatz B: 0.20 g (1.01 mmol) *rac*-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-en-säureethylester (**2b**)
0.037 g (4 mol%) Ruthenium-Katalysator **4**

Durchführung: analog AAV6 (Variante B); 10 ml Toluol

Aufarbeitung: Nach Kugelrohrdestillation ($p = 0.07$ mbar; $T_S = 130$ °C) können 0.15 g (87 %) *rac*-2-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-carboxyl-säureethylester (**11b**) isoliert werden.

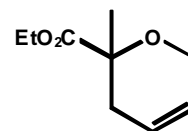
Spektroskopische Daten: *rac*-2-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-carboxylsäureethylester (**11b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 171 ($M^+ + 1$, 30), 153 (10), 141 (12), 97 (100),

81 (8), 53 (6). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 663 m, 1015 m, 1092 s, 1192 s,

1287 m, 1448 w, 1736 s, 2901 w, 2936 w, 2983 m. **Elementaranalyse**

berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$: C: 63.5 %, H: 8.3 %, gefunden: C: 63.6 %, H: 8.3 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.77 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4/H_5), 5.68 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4/H_5), 4.45 (dddd, 1H, $J = 17.1, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5$, H_6), 4.21 (q, 2H, $J = 7.0$, $H_2\text{C-CH}_3$), 4.21 (dddd, 1H, $J = 17.1, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5$, H_6), 2.65 (dddd, 1H, $J = 17.1, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5$, H_3), 2.05 (dddd, 1H, $J = 17.1, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5$, H_3), 1.45 (s, 3H, $H_3\text{C-C}$), 1.28 (t, 3H, $J = 7.0$, $H_3\text{C-CH}_2$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.9 ((0), C=O), 125.1, 122.3 ((1), C4, C5), 74.6 ((0), C2), 62.9 ((2), C6), 60.9 ((2), $\text{CH}_2\text{-O}$), 32.7 ((2), C3), 25.2 ((3), $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 14.1 ((3), $\text{CH}_3\text{-C}$).



V22 Darstellung von *rac*-2-Allyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-carboxylsäure-butylester (**11c**)

Ansatz A: 0.70 g (2.80 mmol) 2-Allyl-2-allyloxy-pent-4-en-säure-butylester (**2c**)
0.07 g (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 0.45 g (72 %) *rac*-2-Allyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-carboxyl-säure-butylester (**11c**) isoliert werden.

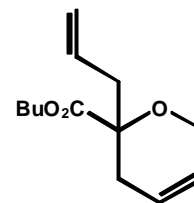
Ansatz B: 0.20 g (0.79 mmol) 2-Allyl-2-allyloxy-pent-4-en-säure-butylester (**2c**)
0.029 g (4 mol%) Ruthenium-Katalysator **4**

Durchführung: analog AAV6 (Variante B); 20 ml Toluol

Aufarbeitung: Nach Kugelrohrdestillation ($p = 0.07$ mbar; $T_S = 120$ °C) können 0.17 g (96 %) *rac*-2-Allyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-carboxyl-säure-butylester (**11c**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-2-Allyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-carboxylsäure-butylester (**11c**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 225 ($M^+ + 1$, 42), 207 (8), 169 (7), 151 (5), 123 (100), 105 (10), 95 (65), 81 (20), 69 (18), 53 (18). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 919 w, 1093 m, 1183 s, 1740 s, 2911 m, 2934 m, 2934 m, 2960 m.



Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$: C: 69.6 %, H: 9.0 %, gefunden:

C: 69.8 %, H: 9.0 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.75 (dddd, 1H, $J = 16.1, 10.8, 7.3, 7.3$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.68 (dddd, 1H, $J = 10.5, 2.3, 2.3, 2.3, 2.3$, H_4/H_5), 5.60 (dm, 1H, $J = 10.5$, H_4/H_5), 5.02 (dm, 1H, $J = 10.8$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.01 (dm, 1H, $J = 16.1$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.38 (dddd, 1H, $J = 17.1, 2.3, 2.3, 2.3, 2.3$, H_6), 4.05 (t, 2H, $J = 6.8$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 4.03 (dm, 1H, $J = 17.1$, H_6), 2.50 (dm, 1H, $J = 17.1$, H_3), 2.41 (dm, 2H, $J = 7.3$, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}$), 2.13 (dddd, 1H, $J = 17.1, 2.3, 2.3, 2.3, 2.3$, H_3), 1.55 (ddm, 2H, $J = 15.0, 6.8$, $\text{H}_2\text{C}-$), 1.30 (ddm, 2H, $J = 15.3, 7.3$, $\text{H}_2\text{C}-$), 0.85 (t, 3H, $J = 7.3$, $\text{H}_3\text{C}-$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.8 ((0), $\text{C}=\text{O}$), 131.9 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 125.3, 122.0 ((1), C_4, C_5), 118.4 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 77.3 ((0), C_2), 64.6, 62.9 ((2), CH_2-O , C_6), 43.2 ((2), $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 31.1, 30.5, 19.0 ((2), CH_2- , C_3), 13.5 ((3), CH_3-).

V23 Darstellung von *rac*-3,6-Dihydro-2*H*-pyran-2-carboxylsäure-butylester (**11d**)

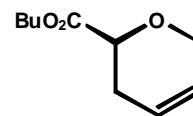
Ansatz: 0.60 g (2.83 mmol) *rac*-2-Allyloxy-pent-4-en-säure-butylester (**2d**)
0.07 g (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 8:1) können 0.34 g (65 %) *rac*-3,6-Dihydro-2*H*-pyran-2-carboxysäure-butylester (**11d**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-3,6-Dihydro-2*H*-pyran-2-carboxysäure-butylester (**11d**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 185 ($M^+ + 1$, 15), 110 ((20), 100 (60), 82 (70), 55 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2961m, 1740 s, 1261 m, 1182 s, 1033 m. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.79 (dddd, 1H, $J = 10.3$, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5, H_4/H_5), 5.67 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4/H_5), 4.32 (dm, 1H, $J = 16.8$, H_6), 4.19 (dm, 1H, $J = 16.8$, H_6), 4.17 (dd, 1H, $J = 6.3$, 2.7, H_2), 4.13 (t, 2H, $J = 6.5$, $H_2\text{C-O-C=O}$), 2.35 (m, 1H, H_3), 2.29 (m, 1H, H_3), 1.59 (ddm, 2H, $J = 14.8$, 6.8, $H_2\text{C-}$), 1.33 (ddm, 2H, $J = 14.8$, 7.5, $H_2\text{C-}$), 0.88 (t, 3H, $J = 7.3$, $H_3\text{C-}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 171.4 ((0), C=O), 126.0, 122.8 ((1), C_4 , C_5), 72.0 ((1), C_2), 65.4, 64.8 ((2), $\text{CH}_2\text{-O}$, C_6), 30.5, 27.7, 18.9 ((2), $\text{CH}_2\text{-}$, C_3), 13.6 ((3), $\text{CH}_3\text{-}$).



V24 Darstellung von *rac*-(2-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methanol (**12a**)

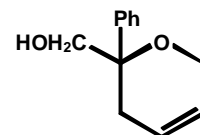
Ansatz: 0.40 g (1.83 mmol) *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-en-1-ol (**8a**)
0.05 g (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 10 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 0.30 g (86 %) *rac*-(2-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methanol (**12a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-(2-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methanol (**12a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 173 ($M^+ - 17$, 38), 159 (80), 155 (50), 105 (100), 91 (42), 77 (25). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 670 s, 697 s, 759 m, 1016 m, 1057 s, 1090 s, 1187 m, 1447 m, 2840 m, 2907 m, 3263 bs.



Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C: 75.8 %, H: 7.4 %, gefunden: C: 75.7 %, H: 7.4 %. **Schmelzpunkt:** 110 °C. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.48-7.27 (5H, Ph), 5.91 (dm, 1H, $J = 10.0$, H_4/H_5), 5.58 (dm, 1H, $J = 10.0$, H_4/H_5), 4.20 (dm, 1H, $J = 16.8$, H_6), 4.02 (dm, 1H, $J = 16.8$, H_6), 3.71 (dd, 1H, $J = 11.3$, 4.3, $H_2\text{C-OH}$), 3.55 (dd, 1H, $J = 11.3$, 9.3, $H_2\text{C-OH}$), 2.82 (dm, 1H, $J = 17.8$, H_3), 2.63 (dm, 1H, $J = 17.8$, H_3), 2.12 (dd, 1H, $J = 9.0$, 4.3, HO-). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.4 ((0), Ph), 128.4, 127.6, 126.7

125.4 122.9 ((1), Ph, C4, C5), 76.7 ((0), C2), 70.4 ((2), CH₂-OH), 61.7 ((2), C6), 27.5 ((2), C3).

V25 Darstellung von *rac*-(2-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methanol (**12b**)

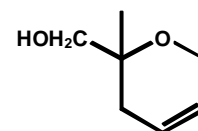
Ansatz: 0.50 g (3.20 mmol) *rac*-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-en-1-ol (**8b**)
0.08 g (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 0.38 g (93 %) *rac*-(2-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methanol (**12b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-(2-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methanol (**12b**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 129 (M⁺+1, <5), 111 (30), 97 (100), 93 (60), 81 (50), 75 (36), 67 (39), 53 (42). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 652 s, 827 m, 1054 s, 1089 s, 1190 m, 1388 m, 1715 m, 2894 m, 2933 s, 2975 m, 3424 bs.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.74 (dddd, 1H, *J* = 10.3, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5, *H4/H5*), 5.66 (dddd, 1H, *J* = 10.3, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5, *H4/H5*), 4.15 (dm, 1H, *J* = 16.8, *H6*), 4.10 (dm, 1H, *J* = 16.8, *H6*), 3.46 (d, 1H, *J* = 11.3, *H2C*-OH), 3.39 (d, 1H, *J* = 11.3, *H2C*-OH), 2.27 (dddd, 1H, *J* = 17.5, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5, *H3*), 2.26 (bs, 1H, *HO*-), 1.72 (dddd, 1H, *J* = 17.5, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5, *H3*), 1.15 (s, 3H, *H3C*-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 124.8, 122.8 ((1), C4, C5), 72.0 ((0), C2), 69.1, 60.9 ((2), C6, CH₂-O), 30.6 ((2), C3), 19.6 ((3), CH₃-).

V26 Darstellung von *rac*-(2-Allyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methanol (**12c**)

Ansatz: 0.85 g (4.70 mmol) 2-Allyloxy-2-allyl-pent-4-en-1-ol (**8c**)
0.12 g (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

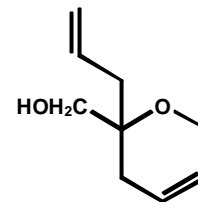
Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 0.48 g (66 %) (2-Allyl-3,6-dihydro-2*H*-

pyran-2-yl)-methanol (**12c**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2-Allyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-yl)-methanol (**12c**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 153 (M^+-1 , <5), 137 (20), 113 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 656 m, 916 s, 1091 s, 1432 m, 1639 w, 2836 s, 2927 s, 3446 s. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$: C: 70.1 %, H: 9.1 %, gefunden: C: 69.1 %, H: 8.9 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.73 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.3, 7.8, 7.0$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.69 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4/H_5), 5.63 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4/H_5), 5.02 (dm, 1H, $J = 17.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.01 (dm, 1H, $J = 10.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.12 (dm, 1H, $J = 17.0$, H_6), 4.06 (dm, 1H, $J = 17.0$, H_6), 3.46-3.39 (2H, $\text{H}_2\text{C}-\text{OH}$), 2.58 (s(br.), 1H, $\text{HO}-$), 2.36 (dd, 1H, $J = 14.1, 7.0$, $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.23 (dd, 1H, $J = 14.1, 7.8$, $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.05 (dm, 1H, $J = 17.6$, H_3), 1.84 (dm, 1H, $J = 17.6$, H_3). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 133.3 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 124.7, 122.4 ((1), C_4, C_5), 118.0 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 73.7 ((0), C_2), 65.8, 60.7 ((2), $\text{C}_6, \text{CH}_2-\text{O}$), 37.6, 28.3 ((2), $\text{C}_3, \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$).



V27 Darstellung von *rac*-1-(2-Phenyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-yl)-pent-4-en-1-on (13a)

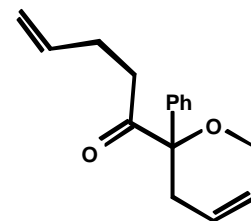
Ansatz: 0.60 g (2.22 mmol) *rac*-4-Allyloxy-4-phenyl-nona-1,8-dien-5-on (**3a**)
0.18 g (10 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 10:1) können 0.40 g (74 %) *rac*-1-(2-Phenyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-yl)-pent-4-en-1-on (**13a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-1-(2-Phenyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-yl)-pent-4-en-1-on (**13a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 243 (M^++1 , <5), 225 (40), 207 (10), 183 (25), 159 (60), 105 (100), 77 (20), 55 (20). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 660 m, 706 s, 917 m, 1089 s, 1182 m, 1448 m, 1717 s, 2844 m, 2910 m, 2931 m, 3038 w. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C: 79.3 %, H: 7.5 %, gefunden: C: 78.7 %, H: 7.4 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.46-7.41 (2H, Ph), 7.38-7.32 (2H, Ph), 7.28 (1H, Ph), 5.88 (dm, 1H, $J = 10.0$, H_4/H_5), 5.67 (ddm, 1H, $J = 17.1, 10.5$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.66 (dm, 1H, $J = 10.0$, H_4/H_5), 4.90 (dm,



1H, $J = 17.1$, $H_2C=CH$), 4.86 (dm, 1H, $J = 10.5$, $H_2C=CH$), 4.30-4.27 (2H, H_6), 2.94 (dm, 1H, $J = 17.3$, $H_2C-CH_2-C=O$), 2.48 (dm, 1H, $J = 17.3$, $H_2C-CH_2-C=O$), 2.62 (ddd, 1H, $J = 17.8$, 6.3, 1.5, H_3), 2.58 (ddd, 1H, $J = 17.8$, 2.8, 1.5, H_3), 2.23 (dm, 1H, $J = 15.3$, $H_2C-C=O$), 2.15 (dm, 1H, $J = 15.3$, $H_2C-C=O$). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 209.2 ((0), $C=O$), 139.6 ((0), Ph), 137.0 ((1), $CH=CH_2$), 128.5, 127.7, 125.3, 125.0, 122.7 ((1), C_4 , C_5 , Ph), 114.9 ((2), $CH_2=CH$), 83.0 ((0), C_2), 62.9 ((2), C_6), 35.1, 30.2, 27.7 ((2), C_3 , CH_2 -).

V28 Darstellung von *rac*-1-(2-Methyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-yl)-pent-4-en-1-on (13b)

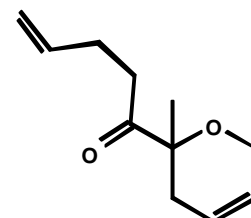
Ansatz: 0.124 g (0.60 mmol) *rac*-4-Allyloxy-4-methyl-nona-1,8-dien-5-on (**3b**)
0.035 g (5 mol%) Ruthenium-Katalysator **4**

Durchführung: analog AAV6 (Variante B); 10 ml Toluol

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 30:1) können 0.094 g (88 %) *rac*-1-(2-Methyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-yl)-pent-4-en-1-on (**13b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-1-(2-Methyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-yl)-pent-4-en-1-on (**13b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 181 ($M^+ + 1$, 20), 163 (18), 145 (10), 127 (15), 97 (100), 81 (20), 55 (15). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 917 m, 1089 s, 1446 w, 1717 s, 2936 m, 2990 m. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.74 (ddm, 1H, $J = 17.1$, 10.3, $HC=CH_2$), 5.73 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4/H_5), 5.63 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4/H_5), 4.99 (dm, 1H, $J = 17.1$, $H_2C=CH$), 4.91 (dm, 1H, $J = 10.3$, $H_2C=CH$), 4.19 (s, 2H, H_6), 2.70 (dm, 1H, $J = 18.3$, $H_2C-C=O$), 2.64 (dm, 1H, $J = 18.3$, 6.3, 1.5, $H_2C-C=O$), 2.26 (dm, 1H, $J = 13.8$, $H_2C-CH_2-C=O$), 2.23 (dm, 1H, $J = 13.8$, $H_2C-CH_2-C=O$), 1.95 (dm, 1H, $J = 17.3$, H_3), 1.58 (m, 1H, H_3), 1.38 (s, 3H, H_3C -). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 212.6 ((0), $C=O$), 137.3 ((1), $CH=CH_2$), 124.8, 122.6 ((1), C_4 , C_5), 115.0 ((2), $CH_2=CH$), 78.7 ((0), C_2), 62.0 ((2), C_6), 40.8, 35.1, 31.1 ((2), C_3 , CH_2 -), 21.7 ((3), CH_3 -).



V29 Darstellung von *rac*-2-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-carbaldehyd (14a)

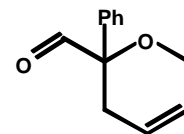
Ansatz: 0.15 g (0.69 mmol) *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-enal (**9a**)
0.046 g (8 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 10 ml Toluol

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 30:1) können 0.090 g (69 %) *rac*-2-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-carbaldehyd (**14a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-2-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-carbaldehyd (**14a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 189 ($M^+ + 1$, 20), 183 (20), 171 (100), 159 (75), 105 (98), 77 (45), 51 (20). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 660 m, 699 s, 1087 s, 1449 m, 1735 s, 2844 w, 2931 m, 3053 w. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.50 (s, 1H, HC=O), 7.43-7.28 (5H, Ph), 5.86 (dddd, 1H, $J = 10.3, 2.3, 2.3, 2.3, H4/H5$), 5.67 (dddd, 1H, $J = 10.3, 2.3, 2.3, 2.3, H4/H5$), 4.44 (dddd, 1H, $J = 17.3, 2.3, 2.3, 2.3, H6$), 4.33 (dddd, 1H, $J = 17.3, 2.3, 2.3, 2.3, H6$), 2.88 (dddd, 1H, 17.5, 2.3, 2.3, 2.3, $H3$), 2.45 (dddd, 1H, 17.5, 2.3, 2.3, 2.3, $H3$). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 199.3 ((1), CH=O), 137.1 ((0), Ph), 128.8, 128.3, 126.0, 125.5, 122.3 ((1), Ph, C4, C5), 81.5 ((0), C2), 63.1 ((2), C6), 28.7 ((2), C3).

**V30 Darstellung von (*1R*^{*})-1-((*S*^{*})-2-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-pent-4-en-1-ol (15a) und (*3S*^{*},*4R*^{*})-3-Allyloxy-3-phenyl-4-hydroxy-cyclohepten (15c)**

Ansatz: 0.60 g (2.20 mmol) (*4S*^{*},*5R*^{*})-4-Allyloxy-4-phenyl-nona-1,8-dien-5-ol (**4a**)
0.05 g (3 mol %) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml DCM

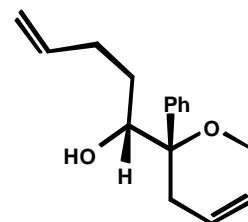
Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) kann ein Produktgemisch von 0.35 g (65 %) (*R*^{*})-1-((*S*^{*})-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-pent-4-en-1-ol (**15a**) und 0.11 g (20 %) (*3S*^{*},*4R*^{*})-3-Allyloxy-3-phenyl-4-hydroxy-cyclohepten (**15c**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (1*R*^{*})-1-((*S*^{*})-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-pent-4-en-1-ol
(15a)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 227 (*M*⁺-17, 40), 209 (22), 173 (57), 159 (100), 145 (35), 105 (58), 77 (18). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 701 s, 915 m, 1015s, 1093 s, 1262 m, 1449 s, 2844 m, 2924 m, 3476 bm.

Elementaranalyse berechnet für C₁₆H₂₀O₂: C: 78.7 %, H: 8.3 %, gefunden: C: 78.7 %, H: 8.3 %. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] =

7.45-7.26 (5H, Ph), 5.94 (dm, 1H, *J* = 10.3, *H*₄/*H*₅), 5.63 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 10.3, 6.8, 6.8, *H*_{C=CH₂}), 5.49 (dm, 1H, *J* = 10.3, *H*₄/*H*₅), 4.10 (ddd, 1H, *J* = 16.8, 5.3, 1.5, *H*₆), 3.78 (dm, 1H, *J* = 16.8, *H*₆), 3.74 (dd, 1H, *J* = 10.3, 1.5, *H*_{C-OH}), 3.15 (bs, 1H, *H*_{O-}), 2.85 (dm, 1H, *J* = 17.8, *H*₃), 2.53 (ddd, 1H, *J* = 17.8, 6.0, 1.5, *H*₃), 2.23 (dm, 1H, *J* = 15.8, *H*₂C-CH₂-CH), 1.92 (dm, 1H, *J* = 15.8, *H*₂C-CH₂-CH), 1.32 (dddd, 1H, *J* = 13.6, 10.3, 9.3, 5.0, *H*₂C-CH), 1.08 (dddd, 1H, *J* = 13.6, 9.3, 6.8, 1.5, *H*₂C-CH). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 139.4 ((0), Ph), 138.2 ((1), CH=CH₂), 128.2, 128.1, 127.5 ((1), Ph), 125.6, 123.1 ((1), C₄, C₅), 114.5 ((2), CH₂=CH), 79.2 ((0), C₂), 77.9 ((1), CH-OH), 61.6 ((2), C₆), 30.4, 28.7, 23.2 ((2), C₃, CH₂-).

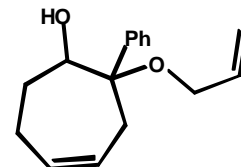


Spektroskopische Daten: (3*S*^{*},4*R*^{*})-3-Allyloxy-3-phenyl-4-hydroxy-Cyclohepten (15c)

Ausgewählte NMR-Daten (aus dem Produktgemisch erhalten): **¹H-NMR**

(400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.26 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, *H*₂C=CH), 5.11 (dddd, 1H, *J* = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5, *H*₂C=CH), 4.03 (dd, 1H, *J* = 7.5, 2.0, *H*_{C-OH}), 3.63 (dddd, 1H, *J* = 12.5, 5.3, 1.5, 1.5, *H*₂C-

O). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 142.0 ((0), Ph), 135.0, 133.4, 128.1 ((1), CH=CH, CH=CH₂), 127.5, 127.3, 125.3 ((1), Ph), 115.6 ((2), CH₂=CH), 81.8 ((0), C-O), 78.4 ((1), CH-OH), 63.5 ((2), CH₂-O), 31.4, 28.7, 22.1 ((2), CH₂-).



V31 Darstellung von (1*R*^{*})- und (1*S*^{*})-1-((*R*^{*})-2-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-pent-4-en-1-ol (15b)

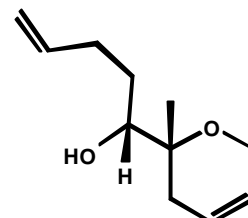
Ansatz: 0.60 g (2.85 mmol) (4*R*^{*},5*R*^{*})- und (4*R*^{*},5*S*^{*})-4-Allyloxy-4-methylnona-1,8-dien-5-ol (**4b**) (dr = 1:1)
0.07 g (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 0.22 g (42 %) (1*R*^{*})-1-((*R*^{*})-2-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-pent-4-en-1-ol (**15b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (1*R*^{*})-1-((*R*^{*})-2-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-pent-4-en-1-ol (**15b**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 183 (*M*⁺+1, <5), 165 (22), 147 (12), 129 (19), 105 (10), 97 (100), 81 (25), 67 (20), 55 (23). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 653 m, 912 m, 1018 w, 1092 s, 1192 w, 1377 w, 2836 m, 2934 m, 2977 m, 3476 bm. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₁H₁₈O₂: C: 72.5 %, H: 10.0 %, gefunden: C: 72.6 %, H: 10.0 %. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.83 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 10.3, 7.0, 6.2, HC=CH₂), 5.74-5.69 (2H, *H*₄/*H*₅), 5.25 (dd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, H₂C=CH), 4.95 (dd, 1H, *J* = 10.3, 1.5, H₂C=CH), 4.16 (dm, 1H, *J* = 16.8, *H*₆), 3.99 (m, 1H, *H*₆), 3.43 (ddd, 1H, *J* = 7.8, 4.5, 2.8, HC-OH), 2.48 (d, 1H, *J* = 2.8, HO-), 2.35 (m, 1H, H₂C-), 2.13 (dm, 1H, *J* = 14.8, H₂C-), 2.13 (dm, 1H, *J* = 14.8, H₂C-), 1.77 (dm, 1H, *J* = 18.1, H₂C-), 1.48-1.41 (2H, H₂C-), 1.11 (s, 3H, H₃C-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 138.6 ((1), CH=CH₂), 125.0, 122.6 ((1), C₄, C₅), 114.8 ((2), CH₂=CH), 76.7 ((1), CH-OH), 74.3 ((0), C₂), 60.5 ((2), C₆), 31.9, 30.8, 29.9 ((2), C₃, CH₂-), 15.6 ((3), CH₃-).



V32 Darstellung von (2*R*^{*},3*S*^{*})-2-Allyl-2-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-ol (**16a**)

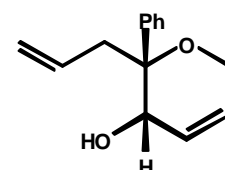
Ansatz: 0.56 g (2.30 mmol) (3*S*^{*},4*R*^{*})-4-Allyloxy-4-phenyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**6a**)
0.06 g (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 0.20 g (40 %) (2*R*^{*},3*S*^{*})-2-Allyl-2-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-ol (**16a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2*R*^{*},3*S*^{*})-2-Allyl-2-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-ol (**16a**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 215 (*M*⁺-1, <5), 199 (72), 181 (15), 157 (100), 131 (16), 95 (18). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 701 s, 919 m, 1025 s, 1092 s, 1182 m, 1272 m, 1448 m, 1757 m, 2841 w, 2932 w, 3035 w, 3443 bm. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.53-7.25 (5H, Ph), 6.12 (dddd, 1H, *J* = 10.0,



5.3, 2.5, 2.5, *H4*), 6.01 (ddd, 1H, *J* = 10.0, 2.5, 2.5, *H5*), 5.50 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 10.0, 7.5, 6.3, *HC=CH₂*), 5.03 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 1.5, 1.5, 1.5, *H₂C=CH*), 4.96 (dddd, 1H, *J* = 10.0, 1.5, 1.5, 1.5, *H₂C=CH*), 4.38-4.36 (2H, *H6*), 4.12 (d, 1H, *J* = 5.3, *H3*), 2.86 (dddd, 1H, *J* = 14.8, 7.5, 1.5, 1.5, *H₂C-C*), 2.49 (dddd, 1H, *J* = 14.8, 6.3, 1.5, 1.5, *H₂C-C*), 1.67 (bs, 1H, *HO-*). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 141.6 ((0), Ph), 133.5 ((1), CH=CH₂), 129.3, 128.1, 127.1, 125.8, 125.2 ((1), Ph, C4, C5), 117.6 ((2), CH₂=CH), 79.7 ((0), C2), 67.3 ((1), C3), 61.3 ((2), C6), 39.4 ((2), CH₂-C).

V33 Darstellung von (1*S*^{*},2*S*^{*})- und (1*S*^{*},2*R*^{*})-1-(2-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-prop-2-en-1-ol (17b)

Ansatz: 1.00 g (5.49 mmol) (3*S*^{*},4*S*^{*})- und (3*S*^{*},4*R*^{*})-4-Allyloxy-4-methylhepta-1,6-dien-3-ol (**6b**) (dr = 1.8:1)
0.14 g (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 25 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 10:1) können 0.14 g (17 %) (1*S*^{*},2*S*^{*})- und (1*S*^{*},2*R*^{*})-1-(2-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-prop-2-en-1-ol (**17b**) isoliert werden (dr = 1.8:1).

Spektroskopische Daten: (1*S*^{*},2*S*^{*})-1-(2-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-prop-2-en-1-ol (**17b**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 153 (*M*⁺-1, <5), 137 (45), 119 (15), 109

(20), 97 (100), 93 (25), 79 (10), 55 (40). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 924

m, 997 m, 1091 s, 1374 m, 2836 m, 2974 m, 3457 bm. **¹H-NMR** (400 MHz,

CDCl₃): δ [ppm] = 5.80 (dddd, 1H, *J* = 17.0, 10.5, 6.3, 6.3, *HC=CH₂*), 5.73-

5.60 (2H, *H4*, *H5*), 5.29 (dddd, 1H, *J* = 17.0, 1.5, 1.5, 1.5, *H₂C=CH*), 5.16 (dddd, 1H, *J* =

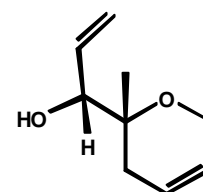
10.5, 1.5, 1.5, 1.5, *H₂C=CH*), 4.14-4.08 (2H, *H6*), 3.94 (dm, 1H, *J* = 5.5, *HC-OH*), 2.73 (d,

1H, *J* = 2.3, *HO-*), 2.18 (dm, 1H, *J* = 17.3, *H3*), 1.71 (dm, 1H, *J* = 17.3, *H3*), 1.08 (s, 3H,

H₃C-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 135.4 ((1), CH=CH₂), 124.9, 122.4 ((1), C4,

C5), 117.4 ((2), CH₂=CH), 77.9 ((1), C3), 73.9 ((0), C2), 60.6 ((2), C6), 31.4 ((2), CH₂-C),

16.6 ((3), CH₃-).



Spektroskopische Daten: (1*S*^{*},2*R*^{*})-1-(2-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-prop-2-en-1-ol (**17b**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (Signalüberlappung mit (1*S*^{*},2*S*^{*})-**17b**): δ [ppm] = 5.32 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, *H*₂C=CH), 5.18 (dddd, 1H, *J* = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5, *H*₂C=CH), 2.87 (bs, 1H, *HO*-), 2.43 (dm, 1H, *J* = 17.3, *H*₃), 1.54 (dm, 1H, *J* = 17.3, *H*₃), 1.11 (s, 3H, *H*₃C-).
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 135.3 ((1), CH=CH₂), 124.4, 123.0 ((1), C₄, C₅), 117.8 ((2), CH₂=CH), 78.5 ((1), C₃), 73.6 ((0), C₂), 60.9 ((2), C₆), 28.2 ((2), CH₂-C), 18.5 ((3), CH₃-).

V34 Darstellung von (*R*^{*})-2-((*S*^{*})-2-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-2,3,4,7-tetrahydro-oxepin (18a**)**

Ansatz: 0.60 g (1.92 mmol) ((1*S*^{*},2*R*^{*})-1-Allyl-1,2-bis-allyloxy-hex-5-enyl)-benzol (**5a**)
 0.10 g (6 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 0.20 g (41 %) (*R*^{*})-2-((*S*^{*})-2-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-2,3,4,7-tetrahydro-oxepin (**18a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (*R*^{*})-2-((*S*^{*})-2-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-2,3,4,7-tetrahydro-oxepin (**18a**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 257 (M⁺+1, 15), 239 (58), 221 (25), 185 (10), 159 (100), 143 (12), 105 (75), 77 (12), 67 (12). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 656 m, 701 s, 1014 s, 1137 s, 1448 m, 2831 m, 2927 m, 3033 w.

Elementaranalyse berechnet für C₁₇H₂₀O₂: C: 79.7 %, H: 7.9 %, 

gefunden: C: 79.7 %, H: 7.8 %. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.47-7.41 (2H, Ph), 7.36-7.30 (2H, Ph), 7.26 (m, 1H, Ph), 5.88 (ddd, 1H, *J* = 10.0, 5.3, 2.5, *H*₄), 5.71 (dm, 1H, *J* = 10.0, *HC*-CH₂-CH₂), 5.60 (dm, 1H, *J* = 10.0, *HC*-CH₂-O-CH), 5.53 (dm, 1H, *J* = 10.0, *H*₅), 4.44 (dd, 1H, *J* = 16.1, 4.5, *H*₂C-O-CH), 4.17 (dm, 1H, *J* = 16.8, *H*₆), 4.10 (ddd, 1H, *J* = 16.1, 2.3, 2.3, *H*₂C-O-CH), 3.89 (dm, 1H, *J* = 16.8, *H*₆), 3.69 (dd, 1H, *J* = 9.3, 2.8, *HC*-O), 2.85 (dddd, 1H, *J* = 17.6, 2.8, 2.8, 2.8, 2.8, *H*₃), 2.65 (dm, 1H, *J* = 17.6, *H*₃), 2.24 (dddm, 1H, *J* = 16.6, 5.8, 4.3, *H*₂C-CH₂-CH), 1.90 (ddm, 1H, *J* = 16.6, 6.7, *H*₂C-CH₂-CH), 1.62 (dddm, 1H, *J* = 14.0, 6.7, 4.3, 2.8, *H*₂C-CH-C), 1.36 (dddd, 1H, *J* = 14.0, 9.5, 9.3, 4.3, 1.5, *H*₂C-CH-C).
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 140.2 ((0), Ph), 130.6 ((1), CH-CH₂-CH₂),

129.4 ((1), CH-CH₂-O-CH), 127.8, 127.4, 127.1 ((1), Ph), 125.7 ((1), C5), 122.9 ((1), C4), 86.9 ((1), CH-O), 78.5 ((0), C2), 69.8 ((2), CH₂-O-CH), 61.8 ((2), C6), 28.8 ((2), CH₂-CH-C), 26.7 ((2), C3), 26.4 ((2), CH₂-CH₂-CH).

V35 Darstellung von (*R*^{*})- und (*S*^{*})-2-((*R*^{*})-2-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-2,3,4,7-tetrahydro-oxepin (18b)

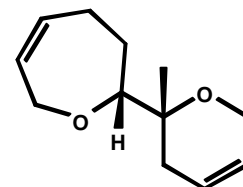
Ansatz: 0.20 g (0.80 mmol) (4*R*^{*},5*R*^{*})- und (4*R*^{*},5*S*^{*})-4,5-Bis-allyloxy-4-methyl-nona-1,8-dien (**5b**) (dr = 1:1)
0.059 g (8 mol%) Ruthenium-Katalysator **4**

Durchführung: analog AAV6 (Variante B); 10 ml Toluol

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 0.10 g (64 %) (*R*^{*})- und (*S*^{*})-2-((*R*^{*})-2-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-2,3,4,7-tetrahydro-oxepin (**18b**) isoliert werden (dr = 1:1).

Spektroskopische Daten: (*R*^{*})-2-((*R*^{*})-2-Methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-2,3,4,7-tetrahydro-oxepin (**18b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 195 (M⁺+1, 12), 177 (52), 165 (45), 159 (20), 147 (20), 141 (20), 107 (25), 97 (100), 81 (25), 53 (20). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 799 m, 1018 s, 1092 s, 1261 m, 2934 m, 2963 m. **¹H-**



NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.81-5.64 (3H, *H*₄/*H*₅, *H*C-CH₂-O-CH), 5.58 (dm, 1H, *J* = 11.3, *H*₄/*H*₅), 4.46 (dd, 1H, *J* = 16.2, 4.5, *H*₂C-O-CH), 4.20-4.08 (2H, *H*₆), 4.02 (dm, 1H, *J* = 16.2, *H*₂C-O-CH), 3.31 (dd, 1H, *J* = 9.3, 3.3, *H*C-O), 2.47 (m, 1H, *H*₂C-), 2.30 (m, 1H, *H*₂C-), 2.05 (m, 1H, *H*₂C-), 1.92 (m, 1H, *H*₂C-), 1.71 (m, 1H, *H*₂C-), 1.69 (m, 1H, *H*₂C-), 1.19 (s, 3H, *H*₃C-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 130.6, 129.5, 125.2, 122.9 ((1), CH=CH, C4, C5), 86.5 ((1), CH-O), 74.2 ((0), C2), 70.4 ((2), CH₂-O-CH), 61.0 ((2), C6), 30.6, 28.6, 26.3 ((2), CH₂-), C3), 18.4 ((3), CH₃-).

V36 Darstellung von (2*S*^{*})- und (2*R*^{*})-2-((*R*^{*})-2,3-Dihydro-furan-2-yl)-2-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (19a)

Ansatz A: 0.60 g (2.11 mmol) (1*S*^{*},2*R*^{*})-(1-Allyl-1,2-bis-allyloxy-but-3-enyl)-benzene (**7a**)
0.11 g (6 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 25 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 10:1) können 0.15 g (45 %) ($2S^*$)-2-((R^*)-2,3-Dihydrofuran-2-yl)-2-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**19a**) isoliert werden.

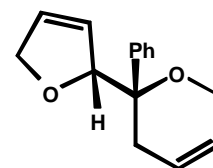
Ansatz B: 0.10 g (0.39 mmol) ($2S^*$)-2-(($1S^*$)-1-Allyloxy-allyl)-2-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**20a**)
0.01 g (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **4**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 10:1) können 0.04 g (45 %) ($2R^*$)-2-((R^*)-2,3-Dihydrofuran-2-yl)-2-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**19a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: ($2S^*$)-2-((R^*)-2,3-Dihydrofuran-2-yl)-2-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**19a**)

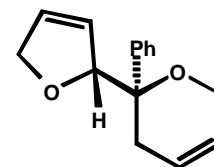
GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 227 (M^+-1 , <5), 211 (50), 193 (20), 159 (100), 105 (80), 77 (15), 69 (20). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 656 m, 701 s, 728 m, 1057 m, 1086 s, 1179 m, 1448 m, 2848 s, 2924 m, 3035 m. **$^1\text{H-NMR}$**



δ [ppm] = 7.36-7.31 (2H, Ph), 7.29-7.24 (2H, Ph), 7.21-7.18 (1H, Ph), 5.79 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4), 5.77 (dm, 1H, $J = 6.0$, $HC-CH-C$), 5.44 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_5), 5.26 (dm, 1H, $J = 6.0$, $HC=CH-CH$), 4.94 (m, 1H, $HC-O$), 4.57 (dm, 1H, $J = 13.1$, $H_2C-O-CH$), 4.47 (dddm, 1H, $J = 13.1$, 6.5, 2.0, $H_2C-O-CH$), 4.12 (dm, 1H, $J = 16.8$, H_6), 3.82 (dddd, 1H, $J = 16.8, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5$, H_6), 2.59 (dddd, 1H, $J = 17.8, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5$, H_3), 2.48 (dm, 1H, $J = 17.8$, H_3). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 139.4 ((0), Ph), 128.5 ((1), $CH-CH-C$), 128.0, 127.4, 127.4 ((1), Ph), 125.9 ((1), $CH=CH-CH$), 125.8 ((1), C_5), 122.6 ((1), C_4), 92.8 ((1), $CH-O$), 79.0 ((0), C_2), 76.6 ((2), CH_2-O-CH), 61.8 ((2), C_6), 25.5 ((2), C_3).

Spektroskopische Daten: ($2R^*$)-2-((R^*)-2,3-Dihydrofuran-2-yl)-2-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**19a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 227 (M^+-1 , <5), 212 (45), 193 (20), 183 (14), 157 (100), 143 (20), 117 (15), 107 (30), 82 (10). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 700 m, 807 m, 1016 m, 1093 s, 1266 m, 1449 m, 2854 m, 2931 m,



2961 m. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.49-7.45 (2H, Ph), 7.39-7.33 (2H, Ph), 7.31-7.26 (1H, Ph), 5.94 (dm, 1H, $J = 10.0$, $\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}$), 5.88 (dm, 1H, $J = 10.0$, $\text{HC}-\text{CH}-\text{C}$), 5.86 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_5), 5.53 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4), 4.97 (dddd, 1H, $J = 6.0, 2.3, 2.3, 2.3$, $\text{HC}-\text{CH}=\text{CH}$), 4.52 (dddd, 1H, $J = 12.8, 2.3, 2.3, 2.3$, $H_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}$), 4.38 (dddd, 1H, $J = 12.8, 2.3, 2.3, 2.3$, $H_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}$), 4.16 (dddd, 1H, $J = 16.8, 2.3, 2.3, 2.3, 2.3$, H_6), 3.97 (dddd, 1H, $J = 16.8, 2.3, 2.3, 2.3, 2.3$, H_6), 2.68 (dddd, 1H, $J = 17.5, 2.3, 2.3, 2.3, 2.3$, H_3), 2.54 (dddd, 1H, $J = 17.5, 2.3, 2.3, 2.3, 2.3$, H_3). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 139.9 ((0), Ph), 128.9 ((1), $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}$), 127.8, 127.5, 127.2 ((1), Ph), 126.4 ((1), $\text{CH}-\text{CH}-\text{C}$), 125.9 ((1), C_4), 122.5 ((1), C_5), 93.2 ((1), $\text{CH}-\text{C}$), 78.5 ((0), C_2), 75.9 ((2), $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}$), 61.4 ((2), C_6), 26.5 ((2), C_3).

V37 Darstellung von (2R*)- und (2S*)-2-((R*)-2,3-Dihydro-furan-2-yl)-2-methyl-3,6-dihydro-2H-pyran (19b)

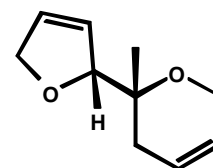
Ansatz: 0.17 g (0.76 mmol) (3R*,4R*)- und (3R*,4S*)-3,4-Bis-allyloxy-4-methyl-hepta-1,6-dien (**7b**) (dr=1.8:1)
0.057 g (8 mol%) Ruthenium-Katalysator **4**

Durchführung: analog AAV6 (Variante B); 10 ml Toluol

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 20:1) können 0.06 g (47 %) (2R*)- und (2S*)-2-((R*)-2,3-Dihydro-furan-2-yl)-2-methyl-3,6-dihydro-2H-pyran (**19b**) isoliert werden (dr=1.8:1).

Spektroskopische Daten: (2R*)-2-((R*)-2,3-Dihydro-furan-2-yl)-2-methyl-3,6-dihydro-2H-pyran (**19b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 167 (M^++1 , <5), 149 (30), 131 (34), 113 (70), 97 (100), 69 (50). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 654 m, 827 m, 920 m, 1094 s, 1133 m, 1759 s, 2844 m, 2934 m, 2978 m. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz,



CDCl_3): δ [ppm] = 5.97 (dm, 1H, $J = 6.3$, $\text{HC}-\text{CH}-\text{O}$), 5.73 (dm, 1H, $J = 6.3$, $\text{HC}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}$), 5.69 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4), 5.66 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_5), 4.71 (dd, 1H, $J = 5.3, 2.3$, $\text{HC}-\text{O}$), 4.63-4.60 (2H, $H_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}$), 4.14-4.10 (2H, H_6), 2.13 (ddm, 1H, $J =$

17.3, 2.3, *H*3), 1.70 (ddm, 1H, *J* = 17.3, 2.3, *H*3), 1.13 (s, 3H, *H*₃C-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 128.6, 126.2, 125.4, 122.4 ((1), CH=CH, C4, C5), 91.6 ((1), CH-O), 75.9 ((2), CH₂-O), 74.3 ((0), C2), 60.7 ((2), C6), 30.2 ((2), C3), 17.9 ((3), CH₃-).

Spektroskopische Daten: (2*S*^{*})-2-((*R*^{*})-2,3-Dihydro-furan-2-yl)-2-methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**19b**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), (Signalüberlappung mit (2*R*^{*})-**19b**): δ [ppm] = 5.80 (dm, 1H, *J* = 6.3, HC=CH), 2.24 (ddm, 1H, *J* = 17.3, 2.5, *H*3), 1.81 (ddm, 1H, *J* = 17.3, 2.5, *H*3), 1.05 (s, 3H, *H*₃C-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 128.1, 126.5, 125.0, 122.8 ((1), CH=CH, C4, C5), 91.2 ((1), CH-O), 75.9 ((2), CH₂-O), 73.9 ((0), C2), 61.0 ((2), C6), 31.4 ((2), C3), 17.9 ((3), CH₃-).

V38 Darstellung von (2*R*^{*},3*S*^{*})-2-Allyl-3-allyloxy-2-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**20a**)

<u>Ansatz:</u>	0.11 g	(0.53 mmol)	(2 <i>R</i> [*] ,3 <i>S</i> [*])-2-Allyl-2-phenyl-3,6-dihydro-2 <i>H</i> -pyran-3-ol (16a)
	0.03 g	(0.63 mmol)	NaH (60 %)
	0.07 ml	(0.79 mmol)	Allylbromid

Durchführung: analog AAV4; 30 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 10:1) können 0.07 g (52 %) (2*R*^{*},3*S*^{*})-2-Allyl-3-allyloxy-2-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**20a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2*R*^{*},3*S*^{*})-2-Allyl-3-allyloxy-2-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**20a**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 257 (M⁺-1, <5), 199 (100), 157 (45), 111

(35), 110 (95), 105 (30), 69 (30). IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 701 s, 925

m, 1099 s, 1448 m, 1640 w, 1733 w, 2844 m, 2931 m, 3074 w. ¹H-NMR

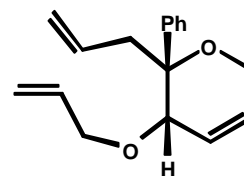
(400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.55-7.51 (2H, Ph), 7.31-7.27 (2H, Ph),

7.22-7.17 (1H, Ph), 6.00 (dddd, 1H, *J* = 10.3, 2.3, 2.3, 2.3, *H*4/*H*5), 5.83 (dm, 1H, *J* = 10.3,

*H*4/*H*5), 5.57 (ddd, 1H, *J* = 17.3, 10.5, 5.8, HC=CH₂), 5.70-5.57 (2H, HC=CH₂), 5.01 (dddd,

1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, *H*₂C=CH), 4.99 (dm, 1H, *J* = 17.1, *H*₂C=CH), 4.99 (dm, 1H, *J* =

10.5, *H*₂C=CH), 4.96 (dm, 1H, *J* = 10.5, *H*₂C=CH), 4.23 (dddd, 1H, *J* = 17.8, 2.3, 2.3, 2.3,



H6), 3.94 (dddd, 1H, $J = 17.8, 2.3, 2.3, 2.3$, *H6*), 3.97 (m, 1H, *H3*), 3.87 (dddd, 1H, $J = 12.8, 5.5, 1.3, 1.3$, $H_2C-O-CH$), 3.75 (dddd, 1H, $J = 12.8, 5.5, 1.3, 1.3$, $H_2C-O-CH$), 2.78 (ddm, 1H, $J = 15.0, 8.0$, H_2C-C), 2.52 (dddd, 1H, $J = 15.0, 5.8, 1.5, 1.5$, H_2C-C). $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 141.7 ((0), Ph), 135.0, 133.9 ((1), $CH=CH_2$), 128.7, 127.5, 126.7, 126.5, 124.4 ((1), Ph, *C4*, *C5*), 117.5, 116.5 ((2), $CH_2=CH$), 79.3 ((0), *C2*), 74.6 ((1), *C3*), 70.0, 61.6 ((2), CH_2-O-CH , *C6*), 41.3 ((2), CH_2-C).

V39 Darstellung von *rac*-1,8-Dioxa-spiro[5,6]dodeca-3,10-diene (**22c**)

Ansatz: 0.56 g (2.50 mmol) 4-Allyloxy-4-allyloxymethyl-hepta-1,6-diene
(**10c**)

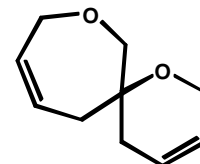
0.13 g (6 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 0.21 g (50 %) *rac*-1,8-Dioxa-spiro[5,6]dodeca-3,10-diene (**22c**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-1,8-Dioxa-spiro[5,6]dodeca-3,10-diene (**22c**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 167 ($M^+ + 1$, 30), 134 (85), 113 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 655 s, 1093 s, 1123, s, 1459 s, 1656 m, 2827 s, 2931 s, 3032 s. ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.72-5.55 (4H, *H4*, *H5*, $HC=CH$), 4.26 (dm, 1H, $J = 16.3$, $H_2C-CH=CH-CH_2-C$), 4.16 (dm, 1H, $J = 16.3$, $H_2C-CH=CH-CH_2-C$), 4.08 (dm, 1H, $J = 17.3$, $H_2C-CH=CH-CH_2-C$), 4.02 (dm, 1H, $J = 17.3$, $H_2C-CH=CH-CH_2-C$), 3.70 (d, 1H, $J = 12.8$, $H_2C-O-CH_2-CH$), 3.57 (d, 1H, $J = 12.8$, $H_2C-O-CH_2-CH$), 2.47 (dm, 1H, $J = 13.8$, $H_2C-CH=CH-CH_2-O$), 2.41 (dm, 1H, $J = 13.8$, $H_2C-CH=CH-CH_2-O$), 1.97 (dm, 1H, $J = 13.8$, *H3*), 1.85 (dm, 1H, $J = 13.8$, *H3*). $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 130.1, 125.6, 125.3, 122.4 ((1), $CH=CH$, *C4*, *C5*), 78.6 ((2), CH_2-O), 75.5 ((0), *C2*), 70.8 ((2), CH_2-O), 61.3 ((2), *C6*), 33.1, 31.4 ((2), CH_2-C , *C3*).



4.8 Synthesevorschriften der Versuche 40 bis 60 (Kapitel 2.2)

V40 Darstellung von *rac*-Allyloxy-phenyl-essigsäuremethylester (**23a**)

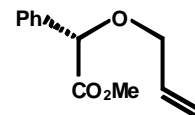
<u>Ansatz:</u>	3.00 g	(18.1 mmol)	(DL)-Mandelsäuremethylester (1a)
	8.39 g	(36.2 mmol)	Silber(I)oxid
	2.33 ml	(27.2 mmol)	Allylbromid

Durchführung: analog AAV7; 100 ml Diethylether; 100 ml MTBE

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung erhält man 3.70 g (99 %) *rac*-Allyloxy-phenyl-essigsäuremethylester (**23a**).

Spektroskopische Daten: *rac*-Allyloxy-phenyl-essigsäuremethylester (**23a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 207 ($M^+ + 1$, <5), 147 (95), 129 (10), 121 (36), 105 (100), 91 (12), 77 (8), 51 (10). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 699 s, 929 m, 1018 m, 1101 s, 1173 s, 1209 s, 1260 m, 1435 m, 1554 m, 1755 s, 2865 w, 2953 m, 3032 w. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$: C: 69.9 %, H: 6.8 %, gefunden: C: 69.4 %, H: 6.8 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.48-7.43 (2H, Ph), 7.37-7.30 (3H, Ph), 5.93 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.3, 6.0, 5.5$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.28 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.21 (ddm, 1H, $J = 10.3, 1.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.94 (s, 1H, HC-O), 4.06-4.03 (2H, $\text{H}_2\text{C-O}$), 3.80 (s, 3H, H_3C). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 171.0 ((0), $\text{C}=\text{O}$), 136.1 ((0), Ph), 133.6 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 128.5 128.4 127.1 ((1), Ph), 118.0 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 79.5 ((1), CH-O), 70.2 ((2), $\text{CH}_2\text{-O}$), 52.0 ((3), CH_3).



V41 Darstellung von *rac*- und (*S*)-2-Allyloxy-propionsäureethylester (**23b**)

<u>Ansatz A:</u>	10.00 g	(96.1 mmol)	(<i>S</i>)-Milchsäureethylester (1b)
	44.52 g	(192.1 mmol)	Silber(I)oxid
	12.36 ml	(144.1 mmol)	Allylbromid

Durchführung: analog AAV7; 200 ml Diethylether; 150 ml MTBE

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung erhält man 11.99 g (90 %) (*S*)-2-Allyloxy-propionsäureethylester (**23b**).

<u>Ansatz B:</u>	3.00 g	(28.80 mmol)	(<i>S</i>)-Milchsäureethylester (1b)
	1.38 g	(34.60 mmol)	NaH (60 %)

3.71 ml (43.20 mmol) Allylbromid

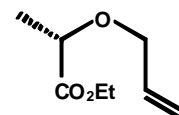
Durchführung: analog AAV4; 100 ml THF

Aufarbeitung: Nach Destillation ($p = 50$ mbar; $T_S = 89$ °C) können 2.34 g (56 %) *rac*-2-Allyloxy-propion-säuremethylester (**23b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (*S*)-2-Allyloxy-propionsäureethylester (**23b**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.83 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.6, 6.0, 5.5$, HC=CH₂), 5.20 (dddd, 1H, $J = 17.3, 3.0, 1.5, 1.5$, H₂C=CH), 5.10 (dddd, 1H, $J = 10.6, 3.0, 1.3, 1.3$, H₂C=CH), 4.12 (2q, 2H, $J = 7.3$, H₂C-CH₃), 4.05 (dddd, 1H, $J = 12.6, 5.5, 1.5, 1.5$, H₂C-CH), 3.92 (q, 1H, $J = 7.0$, HC-CH₃), 3.85 (dddd, 1H, $J = 12.6, 6.0, 1.3, 1.3$, H₂C-CH), 1.32 (d, 3H, $J = 7.0$, H₃C-CH), 1.20 (t, 3H, $J = 7.3$, H₃C-CH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.2 ((0), C=O), 134.1 ((1), CH=CH₂), 117.6 ((2), CH₂=CH), 73.9 ((1), CH-O), 71.0 ((2), CH₂-CH), 60.7 ((2), CH₂-CH₃), 18.6 ((3), CH₃-CH), 14.1 ((3), CH₃-CH₂).



Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁸⁴⁾

V42 Darstellung von *rac*-3-(Allyloxy-phenyl-methyl)-penta-1,4-dien-3-ol (**24a**)

Ansatz: 3.72 g (18.0 mmol) *rac*-Allyloxy-phenyl-essigsäuremethylester (**23a**)
39.50 ml (67.2 mmol) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung

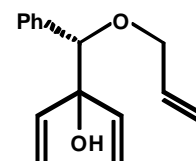
Durchführung: analog AAV2; 100 ml Diethylether

Aufarbeitung: Durch säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan: MTBE = 2:1) können 1.84 g (44 %) *rac*-3-(Allyloxy-phenyl-methyl)-penta-1,4-dien-3-ol (**24a**) und 0.98 g (24 %) *rac*-1-Phenyl-2-vinyl-but-3-en-1,2-diol (**26a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-3-(1-Allyloxy-phenyl-methyl)-penta-1,4-dien-3-ol (**24a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 213 ($M^+ - 17$, 20), 195 (10), 157 (40), 129 (20), 117 (15), 105 (100), 91 (50), 77 (30), 55 (80). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 706 s, 925 s, 1001 m, 1067 s, 1098 m, 1413 m, 1709 m, 2936 w, 1987 w, 3033 w, 3088 m, 3470 bm. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₅H₁₈O₂: C: 78.2 %, H: 7.9 %, gefunden: C: 78.3 %, H: 7.9 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.40-7.30 (5H, Ph), 5.98 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.8$, HC=CH₂), 5.94 (dd, 1H, $J = 17.3$,



10.8, HC=CH₂), 5.90 (dddd, 1, $J = 17.3, 10.3, 6.0, 5.0$, HC=CH₂), 5.33 (dd, 1H, $J = 17.3, 1.5$, H₂C=CH), 5.31 (dd, 1H, $J = 17.3, 1.5$, H₂C=CH), 5.24 (dddd, 1H, $J = 17.3, 3.5, 1.5, 1.5$, H₂C=CH), 5.20 (dd, 1H, $J = 10.8, 1.5$, H₂C=CH), 5.18 (dddd, 1H, $J = 10.3, 3.5, 1.5, 1.5$, H₂C=CH), 5.16 (dd, 1H, $J = 10.8, 1.5$, H₂C=CH), 4.32 (s, 1H, HC-O), 4.00 (dddd, 1H, $J = 12.8, 5.0, 1.5, 1.5$, H₂C-O), 3.79 (dddd, 1H, $J = 12.8, 6.0, 1.5, 1.5$, H₂C-O), 2.72 (s, 1H, HO-).
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 139.0, 138.5 ((1), CH=CH₂), 136.8 ((0), Ph), 134.3 ((1), CH=CH₂), 128.6, 128.0, 127.8 ((1), Ph), 117.1, 114.8, 114.7 ((2), CH₂=CH), 86.9 ((1), CH-O), 77.5 ((0), C-OH), 69.9 ((2), CH₂-O).

V43 Darstellung von (S)-3-(1-Allyloxy-ethyl)-penta-1,4-dien-3-ol (**24b**) und (S)-2-Allyloxy-hepta-6-en-3-on (**25b**)

Ansatz A: 6.00 g (41.6 mmol) (S)-2-Allyloxy-propionsäuremethylester (**23b**)
 73.00 ml (125.0 mmol) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung

Durchführung: analog AAV2; 250 ml Diethylether

Aufarbeitung: Durch säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan: MTBE = 2:1) können 4.44 g (63 %) (S)-3-(1-Allyloxy-ethyl)-penta-1,4-dien-3-ol (**24b**) und 1.80 g (26 %) (S)-2-Allyloxy-hepta-6-en-3-on (**25b**) isoliert werden.

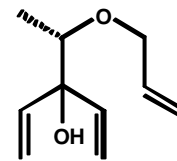
Ansatz B: 1.00 g (7.80 mmol) (S)-3-Vinyl-pent-4-en-2,3-diol (**26b**)
 0.31 g (7.80 mmol) NaH (60 %)
 1.00 ml (11.70 mmol) Allylbromid

Durchführung: analog AAV4; Zugabe von NaH und Allylbromid erfolgen bei 0°C; 50 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 0.67 g (51 %) (S)-3-(1-Allyloxy-ethyl)-penta-1,4-dien-3-ol (**24b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (S)-3-(1-Allyloxy-ethyl)-penta-1,4-dien-3-ol (**24b**)

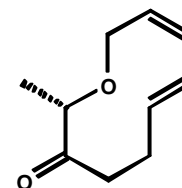
GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 163 ($M^+ + 1$, <5), 151 (10), 133 (10), 107 (14), 95 (90), 85 (26), 73 (16), 67 (16), 55 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 924 s, 995 s, 1091 s, 1374 m, 1411 m, 1712 w, 2871 m, 2935 m, 2983 m, 3464 bm.



Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C: 71.4 %, H: 9.6 %, gefunden: C: 71.4 %, H: 9.6 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.92 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.3$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.91 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.8$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.82 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.3, 6.0, 5.5$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.31 (dd, 1H, $J = 17.3, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.29 (dd, 1H, $J = 17.3, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.19 (dddd, 1H, $J = 17.3, 3.0, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.13 (dd, 1H, $J = 10.8, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.13 (dd, 1H, $J = 10.8, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.09 (dddd, 1H, $J = 10.3, 3.0, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.05 (dddd, 1H, $J = 12.8, 5.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.87 (dddd, 1H, $J = 12.8, 6.0, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.35 (q, 1H, $J = 6.3$, $\text{HC}-\text{CH}_3$), 2.53 (s (br.), 1H, $\text{HO}-$), 1.07 (d, 3H, $J = 6.3$, $\text{H}_3\text{C}-$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 139.9, 138.8, 134.8 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 116.8, 114.7, 114.6 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 80.1 ((1), $\text{CH}-\text{O}$), 77.7 ((0), $\text{C}-\text{OH}$), 70.6 ((2), CH_2-O), 14.1 ((3), CH_3-). $[\alpha]_{\text{D}}^{26}$ (CHCl_3 , $c = 1.42$) = + 19.6°.

Spektroskopische Daten: (S)-2-Allyloxy-hepta-6-en-3-on (**25b**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), (Signalüberlappung mit **24b**): δ [ppm] = 5.82 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.73 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.3, 6.5, 6.5$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.21 (dddd, 1H, $J = 17.3, 3.3, 1.5, 1.5$, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5.12 (dddd, 1H, $J = 10.3, 3.3, 1.5, 1.5$, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 4.96 (dddd, 1H, $J = 17.1, 3.3, 1.5, 1.3$, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 4.89 (dddd, 1H, $J = 10.3, 3.3, 1.5, 1.3$, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 3.92-3.88 (2H, $\text{O}-\text{CH}_2$), 3.79 (q, 1H, $J = 6.3$, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 2.60 (ddd, 1H, $J = 17.8, 7.5, 7.5$, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 2.53 (ddd, 1H, $J = 17.8, 7.3, 7.3$, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 2.28-2.20 (2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}$), 1.06 (d, 3H, $J = 6.3$, CH_3-CH). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 212.2 ((0), $\text{C}=\text{O}$), 137.2 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.1 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 117.5 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 114.7 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 80.5 ((1), $\text{CH}-\text{O}$), 70.8 ((2), CH_2-O), 36.4 ((2), CH_2-CH_2), 27.2 ((2), CH_2-CH_2), 17.3 ((3), CH_3-CH).



V44 Darstellung von rac-1-Phenyl-2-vinyl-but-3-en-1,2-diol (26a) und rac-1-Hydroxy-1-phenyl-hex-5-en-2-on (27a)

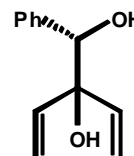
Ansatz: 2.00 g (12.0 mmol) (DL)-Mandelsäuremethylester (**1a**)
21.2 ml (36.1 mmol) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung (1.7 mol l^{-1})

Durchführung: analog AAV2; 100 ml Diethylether

Aufarbeitung: Durch säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan: MTBE = 2:1) können 0.70 g (31 %) *rac*-1-Phenyl-2-vinyl-but-3-en-1,2-diol (**26a**) und 0.80 g (35 %) *rac*-1-Hydroxy-1-phenyl-hex-5-en-2-on (**27a**) isoliert werden.

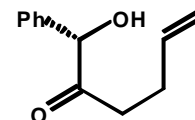
Spektroskopische Daten: *rac*-1-Phenyl-2-vinyl-but-3-en-1,2-diol (**26a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 173 (M^+ -17, 40), 155 (60), 145 (30), 105 (70), 95 (30), 84 (45), 55 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 701 m, 1005 s, 1050 s, 1263 m, 1412 w, 2964 m, 3448 bm. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C: 75.8 %, H: 7.4 %, gefunden: C: 75.6 %, H: 7.4 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.23-7.19 (5H, Ph), 5.83 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.8$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.77 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.8$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.29 (dd, 1H, $J = 17.3, 1.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.16 (dd, 1H, $J = 17.3, 1.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.14 (dd, 1H, $J = 10.8, 1.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.08 (dd, 1H, $J = 10.8, 1.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.48 (d, 1H, $J = 3.5$, HC-OH), 2.93 (d, 1H, $J = 3.5$, HO-CH), 2.48 (s, 1H, HO-C). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 139.3 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 138.7 ((0), Ph), 137.8 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.8, 127.8, 127.6 ((1), Ph), 115.7, 115.2 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 79.4 ((1), CH-OH), 78.4 ((0), C-OH).



Spektroskopische Daten: *rac*-1-Hydroxy-1-phenyl-hex-5-en-2-on (**27a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 191 (M^+ +1, 35), 173 (50), 145 (60), 105 (100), 91 (20), 77 (70), 67 (20), 55 (40). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 701 s, 917 m, 1000 m, 1058 m, 1193 m, 1454 m, 1719 s, 2910 m, 3065 m, 3460 bm. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C: 75.8 %, H: 7.4 %, gefunden: C: 75.6 %, H: 7.4 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.39-7.28 (5H, Ph), 5.64 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.0, 6.5, 6.5$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.07 (d, 1H, $J = 4.3$, HC-OH), 4.91 (dm, 1H, $J = 17.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.90 (dm, 1H, $J = 10.0$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.38 (d, 1H, $J = 4.3$, HO-), 2.46 (ddd, 1H, $J = 17.3, 8.5, 6.5$, $\text{H}_2\text{C-C=O}$), 2.39 (ddd, 1H, $J = 17.3, 8.5, 6.5$, $\text{H}_2\text{C-C=O}$), 2.28 (dddm, 1H, $J = 14.8, 8.0, 6.5$, $\text{H}_2\text{C-CH}_2\text{-C=O}$), 2.22 (dddm, 1H, $J = 14.8, 8.0, 6.5$, $\text{H}_2\text{C-CH}_2\text{-C=O}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 208.6 ((0), C=O), 137.9 ((0), Ph), 136.2 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 128.8, 128.6, 127.3 ((1), Ph), 115.5 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 79.6 ((1), CH-OH), 36.8, 27.4 ((2), CH_2 -).



V45 Darstellung von (S)-3-Vinyl-pent-4-en-2,3-diol (**26b**) und (S)-2-Hydroxy-hept-6-en-3-on (**27b**)

Ansatz: 17.40 g (147.3 mmol) (S)-Milchsäureethylester (**1b**)

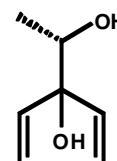
260.0 ml (441.9 mmol) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung (1.7 mol⁻¹)

Durchführung: analog AAV2; 100 ml Diethylether

Aufarbeitung: Durch säulenchromatographische Aufarbeitung von 2.0 g des Rohproduktgemisches (Kieselgel, Cyclohexan: MTBE = 2:1) können 1.40 g (65 %) (*S*)-3-Vinyl-pent-4-en-2,3-diol (**26b**) und 0.40 g (19 %) (*S*)-2-Hydroxy-hept-6-en-3-on (**27b**) isoliert werden.

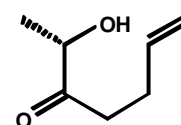
Spektroskopische Daten: (*S*)-3-Vinyl-pent-4-en-2,3-diol (**26b**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 111 (*M*⁺-17, 10), 97 (10), 93 (10), 83 (20), 79 (10), 67 (10), 55 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 930 s, 1001 s, 1079 m, 1411 m, 2987 m, 3430 bs. **Elementaranalyse** berechnet für C₇H₁₂O₂: C: 65.6 %, H: 9.4 %, gefunden: C: 65.6 %, H: 9.5 %. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.95 (dd, 1H, *J* = 17.3, 10.8, *HC*=CH₂), 5.93 (dd, 1H, *J* = 17.3, 10.8, *HC*=CH₂), 5.38 (dd, 1H, *J* = 17.3, 1.3, *H*₂C=CH), 5.35 (dd, 1H, *J* = 17.3, 1.3, *H*₂C=CH), 5.23 (dd, 1H, *J* = 10.8, 1.3, *H*₂C=CH), 5.22 (dd, 1H, *J* = 10.8, 1.3, *H*₂C=CH), 3.67 (dq, 1H, *J* = 6.5, 4.3, *HC*-OH), 2.45 (s (br.), 1H, *HO*-), 2.24 (s (br.), 1H, *HO*-), 1.12 (d, 3H, *J* = 6.5, *H*₃C-CH). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 140.0, 138.0 ((1), CH=CH₂), 115.7, 115.3 ((2), CH₂=CH), 78.4 ((0), C-OH), 72.7 ((1), CH-OH), 16.8 ((3), CH₃-). $[\alpha]_D^{23}$ (DCM, *c* = 1.66) = + 5.1°.



Spektroskopische Daten: (*S*)-2-Hydroxy-hept-6-en-3-on (**27b**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 111 (*M*⁺-17, 10), 105 (10), 93 (30), 81 (70), 67 (100), 55 (70). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 919 m, 996 m, 1077 m, 1716 s, 2979 m, 3467 bm. **Elementaranalyse** berechnet für C₇H₁₂O₂: C: 65.6 %, H: 9.4 %, gefunden: C: 65.4 %, H: 9.3 %. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.71 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 10.3, 6.5, 6.5, *HC*=CH₂), 4.96 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, *H*₂C=CH), 4.91 (ddm, 1H, *J* = 10.3, 1.5, *H*₂C=CH), 4.16 (dq, 1H, *J* = 7.0, 3.8, *HC*-OH), 3.59 (d, 1H, *J* = 3.8, *HO*-), 2.54 (ddd, 1H, *J* = 17.3, 7.3, 7.3, *H*₂C-C=O), 2.47 (ddd, 1H, *J* = 17.3, 7.3, 7.3, *H*₂C-C=O), 2.30 (dm, 1H, *J* = 13.8, *H*₂C-CH₂-C=O), 2.28 (dm, 1H, *J* = 13.8, *H*₂C-CH₂-C=O), 1.30 (d, 3H, *J* = 7.0, *H*₃C-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 211.7 ((0), C=O), 136.4 ((1), CH=CH₂), 115.5 ((2), CH₂=CH), 72.5 ((1), CH-OH), 36.5, 27.3 ((2), CH₂-), 19.6 ((3), CH₃-).



V46 Darstellung von *rac*-(1-Allyloxy-2-phenylmethoxy-2-vinyl-but-3-enyl)-benzol (28a)

Ansatz: 1.90 g (8.3 mmol) *rac*-3-(1-Allyloxy-phenyl-methyl)-penta-1,4-dien-3-ol (**24a**)
 0.59 g (25.0 mmol) NaH (60 %)
 1.47 ml (12.4 mmol) Benzylbromid

Durchführung: analog AAV8; 100 ml THF

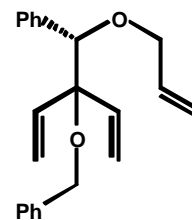
Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 60:1) können 1.66 g (63 %) *rac*-(1-Allyloxy-2-phenylmethoxy-2-vinyl-but-3-enyl)-benzol (**28a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-(1-Allyloxy-2-phenylmethoxy-2-vinyl-but-3-enyl)-benzol (**28a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 294 (M^+ -26, 20), 176 (20), 105 (10), 91 (10), 58 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 700 s, 733 s, 929 m, 1069 s, 1097 s, 1452 m, 1496 m, 2865 m, 2931 m, 3029 m, 3063 m, 3089 m.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C: 82.5 %, H: 7.5 %, gefunden:

C: 82.8 %, H: 7.7 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.31-7.15 (10H, Ph), 6.12 (dd, 1H, $J = 17.8, 11.0$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.81 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.5, 5.8, 5.0$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.62 (dd, 1H, $J = 17.8, 11.0$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.34 (dd, 1H, $J = 11.0, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.26 (dd, 1H, $J = 17.8, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.25 (dd, 1H, $J = 11.0, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.17 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.16 (dd, 1H, $J = 17.8, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.06 (dddd, 1H, $J = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.39 (d, 1H, $J = 12.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}$), 4.38 (s, 1H, $\text{HC}-\text{O}$), 4.32 (d, 1H, $J = 12.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}$), 3.95 (dddd, 1H, $J = 13.1, 5.0, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.77 (dddd, 1H, $J = 13.1, 5.8, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 139.8, 137.9 ((O), Ph), 137.6, 135.7, 134.9 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 129.3, 128.0, 127.5, 127.2, 126.7, 126.7 ((1), Ph), 118.2, 118.1, 116.5 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 87.4 ((1), $\text{CH}-\text{O}$), 83.1 ((O), $\text{C}-\text{O}$), 70.2, 65.3 ((2), CH_2-O).



V47 Darstellung von (*S*)-[1-(1-Allyloxy-ethyl)-1-vinyl-allyloxymethyl]-benzol (28b)

Ansatz: 2.00 g (11.9 mmol) (*S*)-3-(1-Allyloxy-ethyl)-penta-1,4-dien-3-ol (**28b**)
 1.43 g (35.7 mmol) NaH (60 %)
 2.12 ml (17.8 mmol) Benzylbromid

Durchführung: analog AAV8; 100 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 30:1) können 2.08 g (55 %) (*S*)-[1-(1-Allyloxy-ethyl)-1-vinyl-allyloxy-methyl]-benzol (**28b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (*S*)-[1-(1-Allyloxy-ethyl)-1-vinyl-allyloxy-methyl]-benzol (**28b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 259 ($M^+ + 1$, <5), 243 (8), 201 (15), 183 (10),

171 (18), 151 (100), 145 (18), 133 (70). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 700 m,

736 m, 935 s, 1113 s, 1378 m, 1408 m, 1459 m, 1648 m, 2874 m, 2936 m,

2992 m, 3089 m. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C: 79.0 %, H:

8.6 %, gefunden: C: 78.7 %, H: 8.8 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ

[ppm] = 7.35-7.18 (5H, Ph), 5.97 (dd, 2H, $J = 17.8, 11.0$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.87 (dddd, 1H, $J = 17.3,$

10.5, 5.5, 5.5, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.39 (dd, 1H, $J = 11.0, 1.5$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.35 (dd, 1H, $J = 11.0, 1.5,$

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.34 (dd, 1H, $J = 17.8, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.33 (dd, 1H, $J = 17.8, 1.5,$

5.22 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.09 (dddd, 1H, $J = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5,$

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.40 (d, 1H, $J = 12.3$, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}$), 4.36 (d, 1H, $J = 12.3$, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}$), 4.11 (dddd, 1H, $J =$

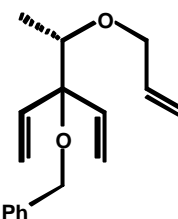
13.1, 5.5, 1.5, 1.5, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 4.06 (dddd, 1H, $J = 13.1, 5.5, 1.5, 1.5,$

$\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.51 (q, 1H, $J = 6.3$, $\text{HC}-\text{O}$), 1.06 (d, 3H, $J = 6.3$, H_3C -). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 139.8 ((0),

Ph), 137.8, 135.9, 135.5 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 128.1, 126.9, 126.8 ((1), Ph), 118.3, 117.5, 116.2

((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 83.7 ((0), $\text{C}-\text{O}$), 81.1 ((1), $\text{CH}-\text{O}$), 71.6, 65.3 ((2), CH_2-O), 15.2 ((3), CH_3 -). [

α] $^{\text{D}}_{20}$ (CHCl_3 , $c = 2.10$) = + 10.8°.



V48 HW190 Darstellung von *rac*-[1-(1-Allyloxy-1-phenyl-methyl)-1-vinyl-allyloxy]-*tert*-butyl-dimethyl-silan (**29a**)

Ansatz: 1.90 g (8.3 mmol) *rac*-3-(1-Allyloxy-phenyl-methyl)-penta-1,4-dien-3-ol (**24a**)

0.59 g (25.0 mmol) NaH (60 %)

1.49 g (9.9 mmol) TBDMSCl

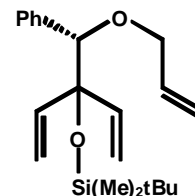
Durchführung: analog AAV8; 100 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 60:1) können 1.47 g (52 %) *rac*-[1-(1-Allyloxy-1-

phenyl-methyl)-1-vinyl-allyloxy]-*tert*-butyl-dimethyl-silan (**29a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-[1-(1-Allyloxy-1-phenyl-methyl)-1-vinyl-allyloxy]-*tert*-butyl-dimethyl-silan (**29a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 287 (M^+ -57, 60), 246 (8), 197 (30), 157 (90), 129 (10), 115 (30), 105 (70), 91 (40), 73 (100), 59 (20). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 700 m, 776 s, 836 s, 927 m, 1037 m, 1067 m, 1100 m, 1243 m, 1473 m, 1647 w, 2859 m, 2931 m, 2957 m, 3033 w, 3089 w. **Elementaranalyse**



berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Si}$: C: 73.2 %, H: 9.4 %, gefunden: C: 73.2 %, H: 9.4 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.47-7.39 (5H, Ph), 6.47 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.8$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 6.01 (dddd, 1H, $J = 17.8, 10.5, 5.8, 5.0$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 6.00 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.8$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.44 (dd, 1H, $J = 17.3, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.42 (dd, 1H, $J = 17.3, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.39 (dd, 1H, $J = 10.8, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.36 (ddm, 1H, $J = 17.8, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.35 (dd, 1H, $J = 10.8, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.26 (ddm, 1H, $J = 10.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.36 (s, 1H, HC-O), 4.07 (dddd, 1H, $J = 12.8, 5.0, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C-O}$), 3.91 (dddd, 1H, $J = 12.8, 5.8, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C-O}$), 1.02 (s, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$), 0.20 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-Si}$), 0.00 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-Si}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.3, 138.8 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 138.1 ((0), Ph), 134.9 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 129.3, 127.5, 127.1 ((1), Ph), 116.6, 116.5, 116.3 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 88.3 ((1), CH-O), 79.8 ((0), C-O), 70.1 ((2), $\text{CH}_2\text{-O}$), 26.2 ((3), $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 18.8 ((0), $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -1.7, -2.0 ((3), $(\text{CH}_3)_2\text{-Si}$).

V49 Darstellung von (*S*)-[1-(1-Allyloxy-ethyl)-1-vinyl-allyloxy]-*tert*-butyl-dimethyl-silan (**29b**)

Ansatz:

2.00 g	(11.9 mmol)	(<i>S</i>)-3-(1-Allyloxy-ethyl)-penta-1,4-dien-3-ol (24b)
1.43 g	(35.7 mmol)	NaH (60 %)
2.15 g	(14.3 mmol)	TBDMSCl

Durchführung: analog AAV8; 100 ml THF

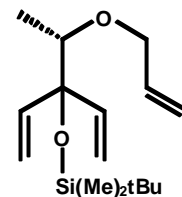
Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 30:1) können 2.04 g (61 %) (*S*)-[1-(1-Allyloxy-ethyl)-1-vinyl-allyloxy]-*tert*-butyl-dimethyl-silan (**29b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (*S*)-[1-(1-Allyloxy-ethyl)-1-vinyl-allyloxy]-*tert*-butyl-dimethyl-silan (**29b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 281 (M^{+1} , <5), 267 (25), 225 (100), 197 (20), 171 (18), 133 (20), 115 (40), 95 (30), 85 (30). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 776 s, 836 s, 930 s, 1101 s, 1250 m, 2860 s, 2040 s, 1961 s. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}$: C: 68.0 %, H: 10.7 %, gefunden: C: 67.8 %, H: 10.6 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.01 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.5$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.87 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.3, 5.5, 5.5$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.35 (dd, 1H, $J = 17.3, 2.3$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.30 (dd, 1H, $J = 17.3, 2.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.26-5.20 (3H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.11 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.06 (dddd, 1H, $J = 13.1, 5.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.93 (dddd, 1H, $J = 13.1, 5.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.34 (q, 1H, $J = 6.3$, $\text{HC}-\text{O}$), 1.06 (d, 3H, $J = 6.3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}$), 0.89 (s, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$), 0.05 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{Si}$), 0.03 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{Si}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 142.2, 138.8, 135.5 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 116.7, 116.2, 115.9 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 81.3 ((1), $\text{CH}-\text{O}$), 80.1 ((0), $\text{C}-\text{O}$), 70.9 ((2), CH_2-O), 26.1 ((3), $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 18.7 ((0), $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 14.4 ((3), CH_3-CH), -1.7, -2.0 ((3), $(\text{CH}_3)_2-\text{Si}$). $[\alpha]_D^{20}$ (CHCl_3 , $c = 1.64$) = + 3.7°.



V50 Darstellung von *rac*-(1,2-Bis-allyloxy-2-vinyl-but-3-enyl)-benzol (**30a**)

Ansatz:

2.50 g	(10.9 mmol)	<i>rac</i> -3-(1-Allyloxy-phenyl-methyl)-penta-1,4-dien-3-ol (24a)
1.30 g	(32.6 mmol)	NaH (60 %)
1.4 ml	(16.3 mmol)	Allylbromid

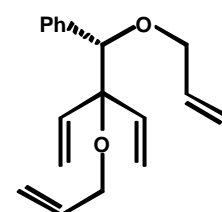
Durchführung: analog AAV8; 100 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 50:1) können 2.50 g (85 %) *rac*-(1,2-Bis-allyloxy-2-vinyl-but-3-enyl)-benzol (**30a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-(1,2-Bis-allyloxy-2-vinyl-but-3-enyl)-benzol (**30a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 271 (M^{+1} , 10), 255 (30), 213 (20), 197 (35), 165 (35), 147 (38), 129 (38), 105 (100), 83 (69), 67 (50), 55 (90). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 701 m, 919 s, 1070 s, 1095 s, 1452 m, 1640 m, 2862 m, 2921 m, 2987 m, 3077 m. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C: 80.0 %, H: 8.2 %, gefunden: C: 79.8 %, H: 8.5 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.37-7.20 (5H, Ph), 6.07 (dd, 1H, $J = 17.5, 11.0$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.84 (ddm, 1H, $J =$



17.3, 10.5, $HC=CH_2$), 5.79 (ddm, 1H, $J = 17.5$, 10.5, $HC=CH_2$), 5.64 (dd, 1H, $J = 17.5$, 11.0, $HC=CH_2$), 5.32 (dd, 1H, $J = 11.0$, 1.5, $H_2C=CH$), 5.22 (dd, 1H, $J = 11.0$, 1.5, $H_2C=CH$), 5.21 (ddm, 1H, $J = 17.5$, 1.5, $H_2C=CH$), 5.17 (ddm, 1H, $J = 17.3$, 1.5, $H_2C=CH$), 5.12 (dd, 1H, $J = 17.5$, 1.5, $H_2C=CH$), 5.07 (ddm, 1H, $J = 10.5$, 1.5, $H_2C=CH$), 5.01 (dd, 1H, $J = 17.5$, 1.5, $H_2C=CH$), 5.00 (ddm, 1H, $J = 10.5$, 1.5, $H_2C=CH$), 4.34 (s, 1H, $HC-O$), 3.95 (dddd, 1H, $J = 13.1$, 5.0, 1.5, 1.5, H_2C-O), 3.90 (dddd, 1H, $J = 13.1$, 5.5, 1.5, 1.5, H_2C-O), 3.81 (dddd, 1H, $J = 13.1$, 5.0, 1.5, 1.5, H_2C-O), 3.76 (dddd, 1H, $J = 13.1$, 6.0, 1.5, 1.5, H_2C-O). $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 137.9 ((0), Ph), 137.5, 135.7, 135.7, 134.9, ((1), $CH=CH_2$), 129.2, 127.9, 127.4 ((1), Ph), 117.9, 117.8, 116.4, 114.7 ((2), $CH_2=CH$), 87.2 ((1), $CH-O$), 82.9 ((0), $C-O$), 70.1, 64.4 ((2), CH_2-O).

V51 HW 179 Darstellung von (S)-3-Allyloxy-3-(1-allyloxy-ethyl)-penta-1,4-dien (30b)

Ansatz:

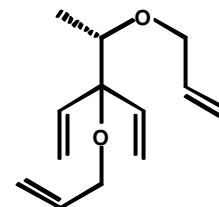
3.06 g	(18.2 mmol)	(S)-3-(1-Allyloxy-ethyl)-penta-1,4-dien-3-ol (24b)
0.87 g	(21.8 mmol)	NaH (60 %)
2.3 ml	(27.3 mmol)	Allylbromid

Durchführung: analog AAV8; 150 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 20:1) können 2.68 g (71 %) (S)-3-Allyloxy-3-(1-allyloxy-ethyl)-penta-1,4-dien (30b) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (S)-3-Allyloxy-3-(1-allyloxy-ethyl)-penta-1,4-dien (30b)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 209 ($M^+ + 1$, <5), 187 (10), 151 (60), 133 (50), 123 (20), 107 (50), 95 (100), 85 (50), 67 (40). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 920 s, 995 m, 1100 s, 1129 m, 1408 m, 1641 m, 2863 m, 2934 m, 2980 m, 3080 m. **Elementaranalyse** berechnet für $C_{13}H_{20}O_2$: C: 75.0 %, H: 9.7 %, gefunden: C: 75.3 %, H: 9.7 %.



^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.97-5.82 (4H, $HC=CH_2$), 5.35 (dd, 1H, $J = 11.0$, 1.5 $H_2C=CH$), 5.32 (dd, 1H, $J = 11.0$, 1.5, $H_2C=CH$), 5.31-5.25 (3H, $H_2C=CH$), 5.22 (dddd, 1H, $J = 17.1$, 1.5, 1.5, 1.5, $H_2C=CH$), 5.10 (dddd, 1H, $J = 17.8$, 1.5, 1.5, 1.5, $H_2C=CH$), 5.07 (dddd, 1H, $J = 10.3$, 1.5, 1.5, 1.5, $H_2C=CH$), 4.09 (dddd, 1H, $J = 12.8$, 5.5, 1.5, 1.5, H_2C-O), 4.04 (dddd, 1H, $J = 12.8$, 5.5, 1.5, 1.5, H_2C-O), 3.85 (dddd, 1H, $J = 13.3$, 5.0, 1.5, 1.5, H_2C-O), 3.81 (dddd, 1H, $J =$

13.3, 5.0, 1.5, 1.5, H_2C-O), 3.46 (q, 1H, $J = 6.3$, $HC-O$), 1.09 (d, 3H, $J = 6.3$, H_3C -). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 137.8, 135.8, 135.7, 135.5 ((1), $CH=CH_2$), 118.0, 117.2, 116.2, 114.9 ((2), $CH_2=CH$), 83.4 ((0), $C-OH$), 80.9 ((1), $CH-O$), 71.5, 64.4 ((2), CH_2-O), 15.0 ((3), CH_3 -). $[a]_D^{20}$ ($CHCl_3$, $c = 2.14$) = + 5.2°.

V52 Darstellung von $(2S^*,3S^*)$ - und $(2S^*,3R^*)$ -2-Phenyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-ol (**31a**)

Ansatz A: 3.69 g (16.0 mmol) *rac*-3-(Allyloxy-phenyl-methyl)-penta-1,4-dien-3-ol (**24a**)
0.44 g (3 mol%) Rutheniumkatalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 50 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 1.42 g (44 %) $(2S^*,3S^*)$ - und 0.39 g (12 %) $(2S^*,3R^*)$ -2-Phenyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-ol (**31a**) isoliert werden (dr = 4:1).

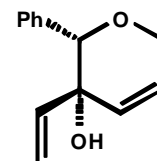
Ansatz B: 0.110 g (0.35 mmol) $(2S^*,3R^*)$ - und $(2S^*,3S^*)$ -*tert*-Butyl-dimethyl-(2-phenyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yloxy)-silan (**33a**) (dr = 5.9:1)
0.197 g (0.63 mmol) TBAF

Durchführung: analog AAV9; 10 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Filtration können 0.052 g (74 %) $(2S^*,3R^*)$ -2-Phenyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-ol (**31a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: $(2S^*,3S^*)$ -2-Phenyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-ol (**31a**)

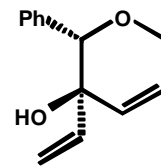
GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 185 ($M^+ - 17$, 100), 167 (60), 157 (20), 117 (18), 105 (100), 96 (50), 81 (28), 67 (60), 55 (40). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 700 s, 721 s, 745 m, 927 m, 992 m, 1029 s, 1068 s, 1118 s, 1152 m, 1205 w, 1453 m, 1495 w, 2824 w, 3033 m, 3464 bm. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = **d** 7.30-7.20 (5H, Ph), 5.96 (ddd, 1H, $J = 10.0, 3.8, 2.0$, H_4/H_5), 5.81 (dm 1H, $J = 10.0$, H_4/H_5), 5.73 (dd, 1H, $J = 17.8, 10.5$, $HC=CH_2$), 5.10 (dd, 1H, $J = 17.8, 1.5$, $H_2C=CH$), 5.09 (dd, 1H, $J = 10.5, 1.5$, $H_2C=CH$), 4.37 (s, 1H, H_2), 4.36 (ddd, 1H, $J = 16.8, 3.8, 1.8$, H_6), 4.23 (ddd, 1H,



$J = 16.8, 2.0, 2.0, H6), 1.92$ (s (br.), 1H, HO-). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.0 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 136.7 ((0), Ph), 130.1, 128.8, 127.8, 127.7, 127.6 ((1), Ph, C4, C5), 115.5 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 83.7 ((1), C2), 70.7 ((0), C3), 66.5 ((2), C6).

Spektroskopische Daten: ($2S^*, 3R^*$)-2-Phenyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-ol (**31a**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.31-7.20 (5H, Ph), 5.82 (ddm, 1H, $J = 10.3, 2.0, H4/H5$), 5.80 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.5, \text{HC}=\text{CH}_2$), 5.64 (ddd, 1H, $J = 10.3, 2.0, 2.0, H4/H5$), 4.99 (dm, 1H, $J = 17.3, H_2\text{C}=\text{CH}$), 4.95 (dm, 1H, $J = 10.5, H_2\text{C}=\text{CH}$), 4.42 (s, 1H, H2), 4.32-4.29 (2H, H6), 1.72 (s (br.), 1H, HO-).



$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 138.8 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 137.2 ((0), Ph), 130.8, 127.8, 127.2, 127.6, 126.3 ((1), Ph, C4, C5), 114.4 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 82.7 ((1), C2), 72.7 ((0), C3), 66.4 ((2), C6).

V53 Darstellung von ($2S,3S$)- und ($2S,3R$)-2-Methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-ol (**31b**)

Ansatz A: 0.833 g (5.94 mmol) (S)-3-(1-Allyloxy-ethyl)-penta-1,4-dien-3-ol (**24b**)
0.146 g (3 mol%) Rutheniumkatalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml DCM

Aufarbeitung: Durch säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan: MTBE = 2:1) können 0.55 g (66 %) ($2S,3S$)- und ($2S,3R$)-2-Methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-ol (**31b**) isoliert werden (dr = 2.5:1).

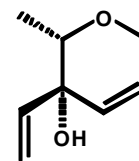
Ansatz B: 0.120 g (0.47 mmol) ($2S^*, 3R^*$)- und ($2S^*, 3S^*$)-*tert*-Butyl-dimethyl-(2-methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yloxy)-silan (**33b**) (dr = 1.9:1)
0.270 g (0.85 mmol) TBAF

Durchführung: analog AAV9; 10 ml THF

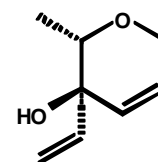
Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Filtration können 0.032 g (48 %) ($2S,3R$)- und ($2S,3S$)-2-Methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-ol (**31b**) isoliert werden (dr = 1.9:1).

Spektroskopische Daten: (2*S*,3*S*)-2-Methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-ol (**31b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 123 (M^+ -17, 84), 95 (75), 81 (100), 78 (12), 69 (18), 67 (50), 55 (36). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 709 m, 848 m, 925 m, 972 s, 993 s, 1065 s, 1117 s, 1154 m, 1170 m, 1376 m, 1445 m, 1826 m, 2938 m, 2985 m, 3442 bs. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.92 (ddd, 1H, $J = 10.0, 4.0, 3.5$, H_5), 5.80 (ddd, 1H, $J = 10.0, 1.5, 1.5$, H_4), 5.78 (dd, 1H, $J = 17.6, 10.8$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.36 (dd, 1H, $J = 17.6, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.20 (dd, 1H, $J = 10.8, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.22 (ddd, 1H, $J = 16.8, 3.5, 1.8$, H_6), 4.16 (ddd, 1H, $J = 16.8, 4.0, 1.5$, H_6), 3.50 (q, 1H, $J = 6.3$, H_2), 2.58 (s (br.), 1H, HO-), 1.21 (d, 3H, $J = 6.3$, $\text{H}_3\text{C-}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 139.5 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 130.7, 128.2 ((1), C_4, C_5), 115.0 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 77.7 ((1), C_2), 70.0 ((0), C_3), 65.7 ((2), C_6), 14.1 ((3), $\text{CH}_3\text{-}$). $[\alpha]_{\text{D}}^{26}$ (CHCl_3 , $c = 1.64$) = 150.2°.

Spektroskopische Daten: (2*S*,3*R*)-2-Methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-ol (**31b**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.96 (dd, 1, $J = 17.6, 10.8$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.79 (ddd, 1, $J = 10.3, 2.3, 2.3$, H_4/H_5), 5.58 (ddd, 1, $J = 10.3, 2.3, 2.3$, H_4/H_5), 5.28 (dd, 1, $J = 17.8, 1.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.21 (dd, 1, $J = 10.8, 1.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.18 (dm, 1, $J = 16.8$, H_6), 4.14 (dm, 1, $J = 16.8$, H_6), 3.54 (q, 1, $J = 6.3$, H_2), 2.46 (s (br.), 1, HO-), 1.13 (d, 3, $J = 6.3$, $\text{H}_3\text{C-}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 138.3 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 131.0, 126.2 ((1), C_4, C_5), 114.4 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 77.0 ((1), C_2), 71.9 ((0), C_3), 65.2 ((2), C_6), 14.8 ((3), $\text{CH}_3\text{-}$).

**V54 Darstellung von (2*S*^{*},3*R*^{*})- und (2*S*^{*},3*S*^{*})-3-Benzyl-2-phenyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**32a**)**

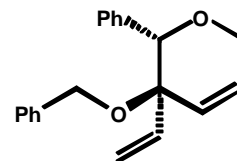
Ansatz: 0.40 g (1.25 mmol) *rac*-(1-Allyloxy-2-phenylmethoxy-2-vinyl-but-3-enyl)-benzol (**28a**)
0.031 g (3 mol%) Rutheniumkatalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 10 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 40:1) können 0.227 g (62 %) (2*S*^{*},3*R*^{*})- und (2*S*^{*},3*S*^{*})-3-Benzyl-2-phenyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**32a**) isoliert werden (dr = 9.2:1).

Spektroskopische Daten: (2*S*^{*},3*R*^{*})-3-Benzoyloxy-2-phenyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran
(**32a**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 294 (*M*⁺+2, 25), 281 (5), 176 (20), 105 (10), 91 (15), 58 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 698 s, 733 s, 909 m, 1028 m, 1067 m, 1097 m, 1140 m, 1453 m, 1496 m, 2861 m, 2930 m,



3030 m, 3063 m. **Elementaranalyse** berechnet für C₂₀H₂₀O₂: C: 82.2 %, H: 6.9 %, gefunden: C: 82.2 %, H: 7.0 %. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.38-7.19 (10H, Ph), 6.02 (ddd, 1H, *J* = 10.3, 2.3, 2.3, *H*₄/*H*₅), 5.92 (ddd, 1H, *J* = 10.3, 2.3, 2.3, *H*₄/*H*₅), 5.448 (dd, 1H, *J* = 17.5, 10.5, *H*C=CH₂), 5.20 (dd, 1H, *J* = 17.5, 1.8, *H*₂C=CH), 5.18 (dd, 1H, *J* = 10.5, 1.8, *H*₂C=CH), 4.71 (s, 1H, *H*₂), 4.58 (d, 1H, *J* = 11.8, *H*₂C-C), 4.52 (d, 1H, *J* = 11.8, *H*₂C-C), 4.31 (dd, 2H, *J* = 2.3, 2.3, *H*₆). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 139.2, 137.9 ((0), Ph), 137.7 ((1), CH=CH₂), 128.7, 128.3, 128.2, 127.7, 127.5, 127.3, 127.1, 126.9 ((1), Ph, C₄, C₅), 118.6 ((2), CH₂=CH), 79.6 ((1), C₂), 78.1 ((0), C₃), 65.5, 64.6 ((2), CH₂-O, C₆).

V55 Darstellung von (2*S*,3*R*)- und (2*S*,3*S*)-3-Benzoyloxy-2-methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (32b**)**

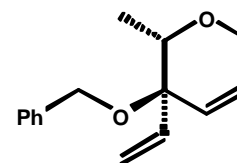
Ansatz: 0.40 g (0.77 mmol) (*S*)-[1-(1-Allyloxy-ethyl)-1-vinyl-allyloxy-methyl]-benzol (**28b**)
0.020 g (3 mol%) Rutheniumkatalysator **2**

Durchführung: analog AA6 (Variante A); 10 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 40:1) können 0.20 g (56 %) (2*S*,3*R*)- und (2*S*,3*S*)-3-Benzoyloxy-2-methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**32b**) werden (dr = 3:1).

Spektroskopische Daten: (2*S*,3*R*)-3-Benzoyloxy-2-methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran
(**32b**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 123 (*M*⁺-107, 35), 91 (100), 81 (30), 65 (15), 55 (10). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 696 m, 730 m, 1062 s, 1116 s, 1133 s, 1276 m, 1454 m, 2870 m, 1936 m, 2981 m. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₅H₁₈O₂: C: 78.2 %, H: 7.9 %, gefunden: C: 77.6 %, H:



7.8 %. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.43-7.35 (5H, Ph), 6.01 (ddd, 1H, *J* = 10.3, 3.0, 2.0, *H*₄/*H*₅), 5.98 (dd, 1H, *J* = 17.8, 10.3, *H*C=CH₂), 5.87 (ddd, 1H, *J* = 10.3, 2.0, 2.0,

H4/H5), 5.36 (dd, 1H, $J = 17.8, 1.8$, $H_2C=CH$), 5.35 (dd, 1H, $J = 10.3, 1.8$, $H_2C=CH$), 4.61 (d, 1H, $J = 11.8$, H_2C-C), 4.54 (d, 1H, $J = 11.8$, H_2C-C), 4.26 (ddd, 1H, $J = 16.8, 2.0, 2.0$, *H6*), 4.18 (ddd, 1H, $J = 16.8, 3.0, 2.0$, *H6*), 3.84 (q, 1H, $J = 6.5$, *H2*), 1.23 (d, 3H, $J = 6.5$, H_3C-). $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 139.4 ((0), Ph), 137.5 ((1), $CH=CH_2$), 129.0, 128.3 ((1), *C4, C5*), 127.6, 127.2, 127.0 ((1), Ph), 117.7 ((2), $CH_2=CH$), 77.4 ((0), *C3*), 74.4 ((1), *C2*), 65.8, 64.8 ((2), CH_2-O , *C6*), 15.2 ((3), CH_3-). $[a]_D^{20}$ ($CHCl_3$, $c = 1.6$, $dr = 3.5$) = 34.1° .

V56 Darstellung von ($2S^*,3R^*$)- und ($2S^*,3S^*$)-*tert*-Butyl-dimethyl-(2-phenyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yloxy)-silan (33a**)**

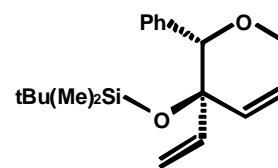
Ansatz: 0.30 g (0.87 mmol) *rac*-[1-(1-Allyloxy-1-phenyl-methyl)-1-vinyl-allyloxy]-*tert*-butyl-dimethyl-silan (**29a**)
0.022 g (3 mol%) Rutheniumkatalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 10 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 60:1) können 0.24 g (87 %) ($2S^*,3R^*$)- und ($2S^*,3S^*$)-*tert*-Butyl-dimethyl-(2-phenyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yloxy)-silan (**33a**) isoliert werden ($dr = 5.9:1$).

Spektroskopische Daten: ($2S^*,3R^*$)-*tert*-Butyl-dimethyl-(2-phenyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yloxy)-silan (**33a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 316 (M^+-1 , <5), 299 (100), 285 (5), 259 (10), 210 (30), 185 (15), 167 (29), 154 (40), 105 (12), 89 (40), 75 (30), 59 (10). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 700 m, 776 m, 836 s, 1094 s, 1134 s, 1255 s, 1472 m, 1743 m, 2859 m, 2930 s, 2956 s.



Elementaranalyse berechnet für $C_{19}H_{28}O_2Si$: C: 72.1 %, H: 8.9 %, gefunden: C: 71.5 %, H: 8.7 %. ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.32-7.28 (2H, Ph), 7.22-7.10 (3H, Ph), 5.85 (ddd, 1H, $J = 10.3, 2.5, 2.5$, *H4/H5*), 5.71 (ddd, 1H, $J = 10.3, 2.5, 2.5$, *H4/H5*), 5.39 (dd, 1H, $J = 17.5, 10.5$, $HC=CH_2$), 5.03 (dd, 1H, $J = 17.5, 1.8$, $H_2C=CH$), 5.01 (dd, 1H, $J = 10.5, 1.8$, $H_2C=CH$), 4.42 (s, 1H, *H2*), 4.25 (dd, 2H, $J = 2.5, 2.5$, *H6*), 0.82 (s, 9H, $(H_3C)_3-C$), 0.04 (s, 3H, H_3C-Si), -0.14 (s, 3H, H_3C-Si). $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 139.8 ((1), $CH=CH_2$), 137.9 ((0), Ph), 130.9, 127.9, 127.2, 127.0, 126.3 ((1), Ph, *C4, C5*), 116.1 ((2),

$\text{CH}_2=\text{CH}$), 83.6 ((1), C2), 75.4 ((0), C3), 66.4 ((2), C6), 25.9 ((3), $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 18.3 ((0), $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -2.0, -2.2 ((3), $(\text{CH}_3)_2\text{-Si}$).

Spektroskopische Daten: ($2S^*,3S^*$)-*tert*-Butyl-dimethyl-(2-phenyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yloxy)-silan (**33a**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), (Signalüberlappung mit ($2S^*,3R^*$)-**33a**): δ [ppm] = 7.30-7.26 (2H, Ph), 7.21-7.15 (3H, Ph), 5.95 (ddd, 1H, $J = 10.3, 3.5, 2.0$, H_4/H_5), 5.84 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4/H_5), 5.64 (dd, 1H, $J = 17.3, 11.0$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 4.34 (ddd, 1H, $J = 17.1, 3.5, 2.0$, H_6), 0.69 (s, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-C}$), 0.02 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-Si}$), -0.14 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-Si}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 142.8 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 137.6 ((0), Ph), 130.0, 129.1, 128.6, 127.2, 126.8 ((1), Ph, C4, C5), 114.5 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 84.6 ((1), C2), 72.5 ((0), C3), 66.2 ((2), C6), 26.2 ((3), $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 18.4 ((0), $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -1.9, -2.3 ((3), $(\text{CH}_3)_2\text{-Si}$).

V57 Darstellung von ($2S,3R$)- und ($2S,3S$)-*tert*-Butyl-dimethyl-(2-methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yloxy)-silan (**33b**)

Ansatz: 0.50 g (1.77 mmol) (*S*)-[1-(1-Allyloxy-ethyl)-1-vinyl-allyloxy]-*tert*-butyl-dimethyl-silan (**29b**)
0.044 g (3 mol%) Rutheniumkatalysator **2**

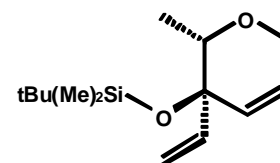
Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 30:1) können 0.41 g (91 %) ($2S,3R$)- und ($2S,3S$)-*tert*-Butyl-dimethyl-(2-methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yloxy)-silan (**33b**) isoliert werden (dr = 1.9:1).

Spektroskopische Daten: ($2S,3R$)-*tert*-Butyl-dimethyl-(2-methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-yloxy)-silan (**33b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 253 (M^+-1 , 100), 226 (10), 197 (15), 169 (30), 121 (10), 95 (15), 75 (90), 55 (15). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 676 m, 721 m, 775 s, 836 s, 893 m, 1042 m, 1138 m, 1252 s, 1390 m, 1473 m, 2819 m, 2859 s, 2885 m, 2931 s, 2957 s. $^1\text{H-NMR}$

(400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.87 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.5$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.74 (ddd, 1H, $J = 10.3, 2.0, 2.0$, H_4/H_5), 5.63 (ddd, 1H, $J = 10.3, 2.0, 2.0$, H_4/H_5), 5.25 (dd, 1H, $J = 17.3, 2.0$,



$H_2C=CH$), 5.11 (dd, 1H, $J = 10.5, 2.0$, $H_2C=CH$), 4.17 (dm, 1H, $J = 16.8$, H_6), 4.10 (dm, 1H, $J = 16.8$, H_6), 3.51 (q, 1H, $J = 6.3$, H_2), 1.09 (d, 3H, $J = 6.3$, H_3C-CH), 0.88 (s, 9H, $(H_3C)_3C$), 0.09 (s, 3H, H_3C-Si), 0.07 (s, 3H, H_3C-Si). $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 139.3 ((1), $CH=CH_2$), 131.6, 125.9 ((1), C_4, C_5), 114.3 ((2), $CH_2=CH$), 77.4 ((1), C_2), 74.7 ((0), C_3), 65.7 ((2), C_6), 25.8 ((3), $(CH_3)_3C$), 18.3 ((0), $C(CH_3)_3$), 15.1 ((3), CH_3-CH), -2.0, -2.3 ((3), $(CH_3)_2-Si$). $[a]_D^{20}$ ($CHCl_3$, $c = 1.62$, $dr = 1.7$) = + 86.8°.

Spektroskopische Daten: (2*S*,3*S*)-*tert*-Butyl-dimethyl-(2-methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yloxy)-silan (**33b**)

^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.89 (ddd, 1H, $J = 10.3, 1.8, 1.8$, H_4/H_5), 5.71 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4/H_5), 5.70 (dd, 1H, $J = 17.1, 10.5$, $HC=CH_2$), 5.30 (dd, 1H, $J = 17.1, 1.8$, $H_2C=CH$), 5.07 (dd, 1H, $J = 10.5, 1.8$, $H_2C=CH$), 4.17 (dm, 1H, $J = 16.8$, H_6), 4.10 (dm, 1H, $J = 16.8$, H_6), 3.34 (q, 1H, $J = 6.3$, H_2), 1.12 (d, 3H, $J = 6.3$, H_3C-CH), 0.90 (s, 9H, $(H_3C)_3C$), 0.05 (s, 3H, H_3C-Si), 0.03 (s, 3H, H_3C-Si). $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 142.3 ((1), $CH=CH_2$), 129.8, 129.1 ((1), C_4, C_5), 114.1 ((2), $CH_2=CH$), 77.9 ((1), C_2), 72.4 ((0), C_3), 65.4 ((2), C_6), 26.1 ((3), $(CH_3)_3C$), 18.6 ((0), $C(CH_3)_3$), 14.4 ((3), CH_3-CH), -2.0, -2.5 ((3), $(CH_3)_2-Si$).

V58 Darstellung von (5*R**,6*S**)- und (5*S**,6*S**)-6-Phenyl-1,7-dioxa-spiro[4.5]deca-3,9-dien (**34a**)

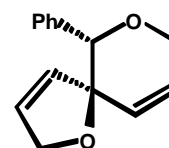
Ansatz: 0.50 g (1.90 mmol) *rac*-(1,2-Bis-allyloxy-2-vinyl-but-3-enyl)-benzol (**30a**)
0.09 g (6 mol%) Rutheniumkatalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 10 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 40:1) können 0.31 g (79%) (5*R**,6*S**)- und (5*S**,6*S**)-6-Phenyl-1,7-dioxa-spiro[4.5]deca-3,9-dien (**34a**) isoliert werden ($dr = 2.5:1$).

Spektroskopische Daten: (5*R**,6*S**)-6-Phenyl-1,7-dioxa-spiro[4.5]deca-3,9-dien (**34a**)

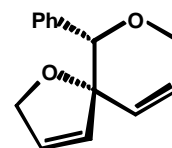
GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 213 (M^+-1 , <5), 197 (30), 108 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 706 s, 1026 s, 1087 s, 2936 m. ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.33 (2H, $J = 7.8$, *o-H*, Ph), 7.25-7.16 (3H, *m-H*, *p-H*, Ph),



5.79 (ddd, 1H, $J = 10.3, 2.3, 2.3$, $H5$), 5.73 (ddd, 1H, $J = 10.3, 2.0, 2.0$, $H4$), 5.62 (ddd, 1H, $J = 6.3, 2.5, 2.5$, $HC=CH-C$), 5.51 (d, 1H, $J = 6.3$, $HC-C-O$), 4.60 (s, 1H, $H2$), 4.49 (ddd, 1H, $J = 12.5, 2.5, 2.0$, H_2C-O), 4.34-4.29 (2H, $H6$), 4.09 (ddd, 1H, $J = 12.8, 2.5, 2.0$, H_2C-O). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 138.7 ((0), Ph), 130.6, 128.7, 127.3, 127.1, 127.1, 126.9, 126.0 ((1), Ph, $CH=CH$, $C4$, $C5$), 89.2 ((0), $C3$), 81.4 ((1), $C2$), 75.2 ((2), CH_2-O), 66.3 ((2), $C6$).

Spektroskopische Daten: ($5S^*, 6S^*$)-6-Phenyl-1,7-dioxa-spiro[4.5]deca-3,9-dien (**34a**)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.33 (2H, $J = 7.8$, $\alpha-H$, Ph), 7.22-7.17 (3H, mH , $p-H$, Ph), 5.98 (ddd, 1H, $J = 10.0, 3.8, 1.5$, $H5$), 5.74 (ddd, 1H, $J = 10.0, 2.0, 2.0$, $H4$), 5.69 (ddd, 1H, $J = 6.3, 1.5, 1.5$, $HC=CH-C$), 5.58 (ddd, 1H, $J = 6.0, 2.0, 2.0$, $HC-C-O$), 4.37 (s, 1H, $H2$), 4.36 (ddd, 1H, $J = 13.0, 1.5, 1.5$, H_2C-O), 4.34 (ddd, 1H, $J = 16.8, 1.5, 1.5$, $H6$), 4.18 (ddd, 1H, $J = 16.8, 1.5, 1.5$, $H6$), 3.43 (ddd, 1H, $J = 13.0, 1.5, 1.5$, H_2C-O). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 137.4 ((0), Ph), 130.0, 129.3, 129.0, 128.4, 127.3, 127.0 ((1), Ph, $CH=CH$, $C4$, $C5$), 86.4 ((0), $C3$), 82.3 ((1), $C2$), 75.5 ((2), CH_2-O), 66.0 ((2), $C6$).



V59 Darstellung von ($5R,6S$)- und ($5S,6S$)-6-Methyl-1,7-dioxa-spiro[4.5]deca-3,9-dien (**34b**)

Ansatz A: 1.27 g (6.08 mmol) (S)-3-Allyloxy-3-(1-allyloxy-ethyl)-penta-1,4-dien (**30b**)
0.25 g (5 mol%) Rutheniumkatalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 30 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE 20=1) können 0.15 g (16 %) ($5R,6S$)-6-Methyl-1,7-dioxa-spiro[4.5]deca-3,9-dien (**34b**) isoliert werden.

Ansatz B: 0.32 g (1.80 mmol) ($2S, 3S$)- und ($2S, 3R$)-3-Allyloxy-2-methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2H-pyran (**35b**)
0.043 g (3 mol%) Rutheniumkatalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 30 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE 20=1) können wegen teilweiser Zersetzung auf der Säule nur 38 mg (14 %) (5*S*,6*S*)- und 50 mg (19 %) (5*R*,6*S*)-6-Methyl-1,7-dioxa-spiro[4.5]deca-3,9-dien (**34b**) isoliert werden (dr = 2.5:1).

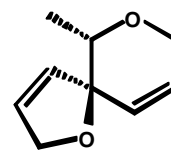
Ansatz C: 0.40 g (1.92 mmol) (*S*)-3-Allyloxy-3-(1-allyloxy-ethyl)-penta-1,4-dien (**30b**)
0.106 g (8 mol%) Rutheniumkatalysator **4**

Durchführung: analog AAV6 (Variante B); 50 ml Toluol

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE =10:1) können nur 0.02 g eines Umlagerungsprodukts **36b** isoliert werden.

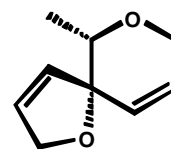
Spektroskopische Daten: (5*R*,6*S*)-6-Methyl-1,7-dioxa-spiro[4.5]deca-3,9-dien (**34b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 151 ($M^+ - 1$, 5), 135 (60), 108 (100), 93 (30), 80 (15), 53 (5). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 737 m, 1080 s, 1122 s, 1351 m, 1374 m, 2852 s, 2979 m. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.94 (ddd, 1H, $J = 6.3, 1.5, 1.5$, $\text{HC}=\text{CH}$), 5.77 (ddd, 1H, $J = 10.3, 3.0, 1.8$, H_5), 5.75 (ddd, 1H, $J = 6.3, 2.5, 2.5$, $\text{HC}=\text{CH}$), 5.69 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4), 4.73 (ddd, 1H, $J = 12.8, 2.3, 1.8$, $H_2\text{C-O}$), 4.62 (ddd, 1H, $J = 12.8, 2.3, 1.8$, $H_2\text{C-O}$), 4.24 (ddd, 1H, $J = 16.8, 2.3, 1.8$, H_6), 4.15 (ddd, 1H, $J = 16.8, 3.0, 1.8$, H_6), 3.68 (q, 1H, $J = 6.3$, H_2), 1.13 (d, 3H, $J = 6.3$, $H_3\text{C-}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 129.8, 128.6, 127.4, 126.1 ((1), $\text{CH}=\text{CH}$, C4, C5), 88.4 ((0), C3), 75.5 ((1), C2), 75.0 ((2), $\text{CH}_2\text{-O}$), 65.6 ((2), C6), 15.4 ((3), $\text{CH}_3\text{-}$). $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (CHCl_3 , $c = 1.00$) = + 23.5°.



Spektroskopische Daten: (5*S*,6*S*)-6-Methyl-1,7-dioxa-spiro[4.5]deca-3,9-dien (**34b**)

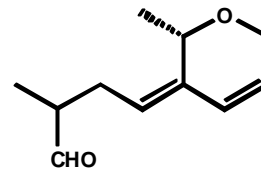
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.97 (d, 1H, $J = 6.3, 1.5, 1.5$, $\text{HC}=\text{CH}$), 5.90 (ddd, 1H, $J = 10.3, 3.0, 1.8$, H_5), 5.64 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4), 5.50 (ddd, 1H, $J = 6.3, 2.5, 2.5$, $\text{HC}=\text{CH}$), 4.74 (ddd, 1H, $J = 13.0, 2.0, 2.0$, $H_2\text{C-O}$), 4.57 (ddd, 1H, $J = 13.0, 2.0, 2.0$, $H_2\text{C-O}$), 4.18 (ddd, 1H, $J = 16.8, 3.5, 1.5$, H_6), 4.05 (ddd, 1H, $J = 16.8, 1.8, 1.8$, H_6), 3.56 (q, 1H, $J = 6.3$, H_2), 1.14 (d, 3H, $J = 6.3$, $H_3\text{C-}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 129.7, 129.1, 128.8, 127.8 ((1), $\text{CH}=\text{CH}$, C4, C5), 86.4 ((0), C3), 76.2 ((1), C2), 76.0 ((2), $\text{CH}_2\text{-O}$), 65.2 ((2), C6), 14.1 ((3), $\text{CH}_3\text{-}$). $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$



(CHCl₃, c = 1.85) = + 106.5°.

Spektroskopische Daten: 2-Methyl-4-(2-methyl-6*H*-pyran-3-ylid)-butyraldehyd (**36b**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.65 (d, 1H, *J* = 1.3, HC=O), 6.45 (dm, 1H, *J* = 10.3, *H*4), 5.88 (ddd, 1H, *J* = 10.3, 4.3, 2.8, *H*5), 5.20 (dd, 1H, *J* = 7.8, 7.3, HC=C), 4.25 (s, 2H, *H*6), 4.18 (q, 1H, *J* = 6.5, *H*2), 2.51 (ddm, 1H, *J* = 14.8, 7.3, H₂C-CH-CH=O), 2.43 (qm, 1H, *J* = 6.8, HC-C=O), 2.25 (dd, 1H, *J* = 14.8, 7.8, H₂C-CH-CH=O), 1.33 (d, 3H, *J* = 6.5, H₃C-), 1.10 (d, 3H, *J* = 6.8, H₃C-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 204.4 ((0), C=O), 136.3 ((0), C3), 128.1 ((1), CH=C), 120.9, 120.0 ((1), C4, C5), 72.5 ((1), C2), 63.9 ((2), C6), 46.6 ((1), CH-C=O), 27.3 ((2), CH₂-CH-C=O), 18.2 ((3), CH₃-), 13.1 ((3), CH₃-).



V60 Darstellung von (2*S*, 3*S*)- und (2*S*, 3*R*)-3-Allyloxy-2-methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (35b**)**

Ansatz:

0.74 g	(5.30 mmol)	(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)- und (2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-2-Methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2 <i>H</i> -pyran-3-ol (31b) (dr = 2.5:1)
0.25 g	(6.33 mmol)	NaH (60 %)
0.68 ml	(7.92 mmol)	Allylbromid

Durchführung: analog AAV4; 20 ml DCM

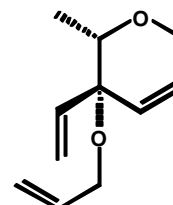
Aufarbeitung: Durch säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan: MTBE = 5.1) können 0.72 g (76 %) (2*S*, 3*S*)- und (2*S*, 3*R*)-3-Allyloxy-2-methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**35b**) isoliert werden (dr = 2.5:1).

Spektroskopische Daten: (2*S*, 3*S*)-3-Allyloxy-2-methyl-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**35b**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 181 (M⁺+1, <5), 123 (M⁺-OAllyl, 90), 55 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 709 s, 1077 s, 1112 s, 2984 m.

Elementaranalyse berechnet für C₁₁H₁₆O₂: C: 73.3 %, H: 8.9 %, gefunden: C:

72.5 %, H: 8.6 %. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.08 (1H, *J* = 10.3, 3.8, 1.8, *H*5), 5.94-5.80 (1H, HC=CH₂), 5.72 (dd, 1H, *J* = 17.3, 11.0, HC=CH₂), 5.66 (ddd, 1H, *J* = 10.3, 2.3, 2.0, *H*4), 5.28-5.20 (2H, H₂C=CH), 5.13 (dd, 1H, *J* = 11.0, 1.5, H₂C=CH), 4.20 (ddd, 1H, *J* = 16.8, 3.8, 2.0, *H*6), 4.16-3.93 (3H, H₂C-O, *H*6), 3.43 (q, 1H, *J* = 6.5, *H*2),



1.20 (d, 3H, $J = 6.5$, H_3C^-). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.5, 135.9 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 131.1, 126.7 ((1), C4, C5), 115.7, 115.0 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 78.6 ((1), C2), 74.3 ((0), C3), 65.5, 65.4 ((2), $\text{CH}_2\text{-O}$, C6), 14.4 ((3), CH_3^-).

Spektroskopische Daten: (2*S*,3*R*)-3-Allyloxy-2-methyl-3-vinyl-3,6-di-hydro-2H-pyran
(**35b**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), (Signalüberlappung mit (2*S*, 3*S*)-**35b**): δ [ppm] = 3.68 (q, 1H, $J = 6.5$, H_2), 1.12 (d, 3H, $J = 6.5$, H_3C^-). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 137.4, 135.6 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 128.8, 127.5 ((1), C4, C5), 117.3, 115.5 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 77.1 ((1), C2), 74.3 ((0), C3), 65.6 (2), 63.8 ((2), $\text{CH}_2\text{-O}$, C6), 15.0 ((3), CH_3^-).

4.9 Synthesevorschriften der Versuche 61 bis 72 (Kapitel 2.3)

V61 Darstellung von *rac*-(2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-enyloxymethyl)-benzol (**37a**)

Ansatz: 12.45 g (57.03 mmol) *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-en-1-ol (**8a**)
 6.84 g (171.10 mmol) NaH (60 %)
 10.18 ml (85.55 mmol) Benzylbromid

Durchführung: analog AAV4; 200 ml THF

Aufarbeitung: Nach Destillation (130°C / 0.4 mbar) können 15.97 g (91 %) *rac*-(2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-enyloxymethyl)-benzol (**37a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-(2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-enyloxymethyl)-benzol (**37a**)

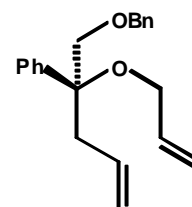
GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 308 ($M^+ - 1$, <5), 267 (5), 187 (25), 145 (25),

131 (80), 105 (80), 91 (100), 77 (25). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3075 m, 2907 m, 2862 m, 1496 m, 1453 m, 1103 s, 1072 s, 918 m, 699 s.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C: 81.8 %, H: 7.8 %, gefunden:

C: 82.1 %, H: 7.8 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.32-7.13

(10H, Ph), 5.82 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.3, 5.3, 5.3$, HC-CH₂-O), 5.63 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.3, 7.0, 7.0$, HC-CH₂-C), 5.20 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$, H₂C=CH), 5.04 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5$, H₂C=CH), 4.97 (dm, 1H, $J = 17.3$, H₂C=CH), 4.94 (dm, 1H, $J = 10.3$, H₂C=CH), 4.42 (d, 1H, $J = 12.8$, H₂C-O), 4.39 (d, 1H, $J = 12.8$, H₂C-O), 3.76 (dddd, 1H, $J = 12.8, 5.3, 1.5, 1.5$, H₂C-O), 3.73 (m, 1H, H₂C-O), 3.70 (d, 1H, $J = 9.5$, H₂C-O), 3.59 (d, 1H, $J = 9.5$, H₂C-O), 2.75 (ddm, 1H, $J = 14.3, 7.0$, H₂C-C), 2.64 (ddm, 1H, $J = 14.3, 7.0$, H₂C-C). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 142.2, 138.2 ((0), Ph), 135.2, 133.5 ((1), CH=CH₂), 128.2, 128.0, 127.5, 127.5, 127.1, 126.6 ((1), Ph), 117.9, 115.7 ((2), CH₂=CH), 80.3 ((0), C-O), 73.3, 73.3, 63.8 ((2), CH₂-O), 40.3 ((2), CH₂-).



V62 Darstellung von *rac*-(2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-enyloxymethyl)-benzol (**37b**)

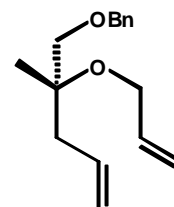
Ansatz: 8.65 g (55.37 mmol) *rac*-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-en-1-ol (**8b**)
 6.65 g (166.11 mmol) NaH (60 %)
 9.88 ml (83.06 mmol) Benzylbromid

Durchführung: analog AAV4; 150 ml THF

Aufarbeitung: Nach Destillation (130°C / 0.4 mbar) können 12.225 g (90 %) *rac*-(2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-enyloxymethyl)-benzol (**37b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-(2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-enyloxymethyl)-benzol (**37b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 247 ($M^+ + 1$, <5), 205 (5), 181 (5), 171 (5), 131 (60), 91 (100), 65 (20). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2982 m, 2859 m, 1454 m, 1368 m, 1103 s, 916 s, 698 s. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C: 78.0 %, H: 9.0 %, gefunden: C: 77.6 %, H: 8.8 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.27-7.17 (5H, Ph), 5.83 (dddd, 1H, $J = 17.1, 10.5, 5.3, 5.3$, HC-CH₂-O), 5.73 (dddd, 1H, $J = 17.5, 10.5, 7.0, 7.0$, HC-CH₂-C), 5.18 (dddd, 1H, $J = 17.1, 1.5, 1.5, 1.5$, H₂C=CH), 5.03 (dddd, 1H, $J = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5$, H₂C=CH), 4.98 (dddd, 1H, $J = 17.5, 1.5, 1.5, 1.5$, H₂C=CH), 4.94 (dddd, 1H, $J = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5$, H₂C=CH), 4.45 (s, 2H, H₂C-O), 3.93 (m, 1H, H₂C-O), 3.89 (dddd, 1H, $J = 11.8, 5.3, 1.5, 1.5$, H₂C-O), 3.32 (d, 1H, $J = 9.8$, H₂C-O), 3.25 (d, 1H, $J = 9.8$, H₂C-O), 2.30 (dddd, 1H, $J = 14.8, 7.0, 1.5, 1.5$, H₂C-C), 2.27 (dddd, 1H, $J = 14.8, 7.0, 1.5, 1.5$, H₂C-C), 1.10 (s, 3H, H₃C-). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 138.2 ((0), Ph), 135.8, 134.0 ((1), CH=CH₂), 128.2, 127.5, 127.4 ((1), Ph), 117.5, 115.6 ((2), CH₂=CH), 76.6 ((0), C-O), 74.5, 73.2, 63.2 ((2), CH₂-O), 40.4 ((2), CH₂-), 20.9 ((3), CH₃-).



V63 Darstellung von *rac*-2-Benzylloxymethyl-2-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**38a**)

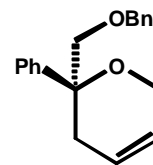
Ansatz: 5.00 g (16.21 mmol) *rac*-(2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-enyloxymethyl)-benzol (**37a**)
0.133 g (1 mol%) RCM-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 70 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 4.022 g (88 %) *rac*-2-Benzylloxymethyl-2-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**38a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-2-Benzylloxymethyl-2-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**38a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 281 ($M^+ + 1$, 10), 207 (40), 159 (50), 105 (100), 91 (40), 77 (40). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2936 m, 2907 m, 2851 m, 1449 m, 1097 s, 737 m, 699 s. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2$: C: 81.4 %, H: 7.2 %, gefunden: C: 81.1 %, H: 7.2 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.38-7.34 (2H, Ph), 7.29-7.23 (2H, Ph), 7.22-7.10 (6H, Ph), 5.78 (dddd, 1H, $J = 10.3, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5$, H_4/H_5), 5.46 (dddd, 1H, $J = 10.3, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5$, H_4/H_5), 4.49 (d, 1H, $J = 12.5$, $H_2\text{C-O}$), 4.36 (d, 1H, $J = 12.5$, $H_2\text{C-O}$), 4.11 (dddd, 1H, $J = 17.0, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5$, H_6), 3.86 (dddd, 1H, $J = 17.0, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5$, H_6), 3.52 (d, 1H, $J = 10.0$, $H_2\text{C-O}$), 3.37 (d, 1H, $J = 10.0$, $H_2\text{C-O}$), 2.70 (dddd, 1H, $J = 17.8, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5$, H_3), 2.55 (dddd, 1H, $J = 17.8, 2.5, 2.5, 2.5, 2.5$, H_3). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.9, 138.2 ((O), Ph), 128.2, 128.1, 127.5, 127.4, 127.3, 126.8, 125.7 ((1), Ph, C_4/C_5), 122.8 ((1), C_4/C_5), 76.3 ((O), C_2), 77.1, 73.4, 61.7 ((2), $\text{CH}_2\text{-O}$, C_6), 28.3 ((2), C_3).



V64 Darstellung von *rac*-2-Benzyloxymethyl-2-methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**38b**)

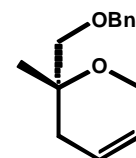
Ansatz: 5.00 g (20.30 mmol) *rac*-(2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-enyloxymethyl)-benzol (**37b**)
0.167 g (1 mol%) RCM-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 50 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 3.60 g (81 %) *rac*-2-Benzyloxymethyl-2-methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**38b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-2-Benzyloxymethyl-2-methyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (**38b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 219 ($M^+ + 1$, 40), 201 (30), 181 (60), 153 (70), 129 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3033 m, 2892 m, 2829 m, 1454 m, 1091 s, 746 m. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C: 77.0 %, H: 8.3 %, gefunden: C: 76.0 %, H: 8.1 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.27-7.16 (5H, Ph), 5.67 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4/H_5), 5.61 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4/H_5), 4.53 (d, 1H, $J = 12.5$, $H_2\text{C-O}$), 4.48 (d, 1H, $J = 12.5$, $H_2\text{C-O}$), 4.11 (dm, 1H, $J = 16.8$, H_6), 4.06 (dm, 1H, $J = 16.8$, H_6), 3.33 (d, 1H, $J = 9.8$, $H_2\text{C-O}$), 3.24 (d, 1H, $J = 9.8$, $H_2\text{C-O}$), 2.13 (dm, 1H, $J = 17.5$, H_3), 1.77 (dm, 1H, $J = 17.5$, H_3), 1.18 (s, 3H, $H_3\text{C}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ



[ppm] = 138.3 ((0), Ph), 128.2, 127.5, 127.4 125.1 ((1), Ph, C4/C5), 122.6 ((1), C4/C5), 75.7, 73.4 ((2), CH₂-O/C6), 71.7 ((0), C2), 61.0 ((2), CH₂-O/C6), 31.7 ((2), C3), 20.9 ((3), CH₃-).

V65 Darstellung von (1*S*^{*},4*S*^{*},6*R*^{*})- und (1*R*^{*},4*S*^{*},6*S*^{*})-4-Benzylloxymethyl-4-phenyl-3,7-dioxa-bicyclo[4.1.0]heptan (39a)

Ansatz: 2.39 g (8.52 mmol) *rac*-2-Benzylloxymethyl-2-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (38a)

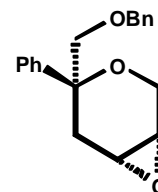
2.21 g (12.79 mmol) mCPBA

Durchführung: analog AAV10; 50 ml DCM

Aufarbeitung: 2.50 g Produktgemisch (99 %) zweier Diastereomere ((1*S*^{*},4*S*^{*},6*R*^{*}): (1*R*^{*},4*S*^{*},6*S*^{*}) = 6:1), welches NMR-spektroskopisch sauber ist. Das Hauptdiastereomer kann mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) abgetrennt werden.

Spektroskopische Daten: (1*S*^{*},4*S*^{*},6*R*^{*})-4-Benzylloxymethyl-4-phenyl-3,7-dioxa-bicyclo[4.1.0] heptan (39a)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 297 (M⁺+1, 10), 279 (15), 175 (100), 145 (20), 105 (30), 91 (40). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3028 w, 2858 m, 1448 m, 1104 s, 699 m. **Schmelzpunkt:** 69 °C. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₉H₂₀O₃: C: 77.0 %, H: 6.8 %, gefunden: C: 76.8 %, H: 6.8 %. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.38-7.10 (10H, Ph), 4.49 (d, 1H, *J* = 12.5, H₂C-O), 4.35 (d, 1H, *J* = 12.5, H₂C-O), 3.96 (d, 1H, *J* = 13.5, H₄/H₅), 3.61 (d, 1H, *J* = 13.5, H₄/H₅), 3.50 (d, 1H, *J* = 10.0, H₂C-O), 3.40 (d, 1H, *J* = 6.5, H₆), 3.37 (d, 1H, *J* = 10.0, H₂C-O), 2.79 (d, 1H, *J* = 4.3, H₆), 2.68 (dd, 1H, *J* = 16.1, 6.0, H₃), 2.37 (d, 1H, *J* = 16.1, H₃). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 139.4, 138.1 ((0), Ph), 128.5, 128.2, 127.7, 127.5, 127.4, 127.4 ((1), Ph), 77.7 ((2), CH₂-O/C6), 75.2 ((0), C2), 73.3, 59.4 ((2), CH₂-O/C6), 48.6, 48.5 ((1), C4, C5), 27.6 ((2), C3).



V66 Darstellung von (1*S*^{*},4*R*^{*},6*R*^{*})- und (1*R*^{*},4*R*^{*},6*S*^{*})-4-Benzylloxymethyl-4-methyl-3,7-dioxa-bicyclo[4.1.0]heptan (39b)

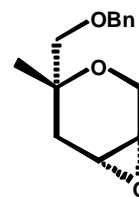
Ansatz: 2.65 g (12.14 mmol) *rac*-2-Benzylloxymethyl-2-methyl-3,6-dihydro-

2H-pyran (38b)

3.14 g (18.21 mmol) mCPBA

Durchführung: analog AAV10; 50 ml DCMAufarbeitung: 2.75 g Produktgemisch (97 %) zweier Diastereomere ((1*S*^{*},4*R*^{*},6*R*^{*}): (1*R*^{*},4*R*^{*},6*S*^{*}) = 1.8:1), welches NMR-spektroskopisch sauber ist.Spektroskopische Daten: (1*S*^{*},4*R*^{*},6*R*^{*})-4-Benzoyloxymethyl-4-methyl-3,7-dioxa-bicyclo[4.1.0]heptan (**39b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 235 (M⁺+1, 10), 181 (10), 143 (15), 113 (85), 91 (100), 65 (20). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3464 m, 2862 m, 1454 m, 1110 s, 739 s. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₄H₁₈O₃: C: 71.8 %, H: 7.7 %, gefunden: C: 72.1 %, H: 7.6 %. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.34-7.22 (5H, Ph), 4.52 (d, 1H, *J* = 12.3, H₂C-O), 4.45 (d, 1H, *J* = 12.3, H₂C-O), 4.02 (d, 1H, *J* = 13.8, H₂C-O), 3.95 (d, 1H, *J* = 13.8, H₂C-O), 3.32 (d, 1H, *J* = 9.5, H₂C-O), 3.29 (dd, 1H, *J* = 9.8, 4.8, H₅), 3.20 (d, 1H, *J* = 9.5, H₂C-O), 3.04 (m, 1H, H₄), 1.89 (d, 1H, *J* = 15.3, H₃), 1.63 (dd, 1H, *J* = 15.3, 5.7, H₃), 1.21 (s, 3H, H₃C-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 138.2 ((0), Ph), 128.2, 127.6, 127.5 ((1), Ph), 76.6, 73.4 ((2), CH₂-O/C6), 70.4 ((0), C2), 58.8 ((2), CH₂-O/C6), 49.4, 48.7 ((1), C4, C5), 30.7 ((2), C3), 20.7 ((3), CH₃-).

Spektroskopische Daten: (1*R*^{*},4*R*^{*},6*S*^{*})-4-Benzoyloxymethyl-4-methyl-3,7-dioxa-bicyclo[4.1.0]heptan (**39b**)

¹H-NMR (teilweise Signalüberlappung mit (1*S*^{*},4*R*^{*},6*R*^{*})-(**39b**) (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.34-7.22 (5H, Ph), 4.47 (s, 2H, H₂C-O), 3.95 (d, 1H, *J* = 13.8, H₂C-O), 3.34 (d, 1H, *J* = 9.8, H₂C-O), 3.26 (d, 1H, *J* = 9.8, H₂C-O), 1.80 (d, 1H, *J* = 15.3, H₃), 1.59 (dd, 1H, *J* = 15.3, 5.7, H₃), 1.16 (s, 3H, H₃C-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 137.9 ((0), Ph), 128.3, 127.6, 127.5 ((1), Ph), 74.7, 73.4 ((2), CH₂-O/C6), 70.3 ((0), C2), 59.8 ((2), CH₂-O/C6), 48.7, 48.3 ((1), C4, C5), 30.7 ((2), C3), 24.2 ((3), CH₃-).

V67 Darstellung von (3*S*^{*},4*S*^{*},6*S*^{*})-4-Benzoyloxy-6-benzoyloxymethyl-6-phenyl-tetrahydro-pyran-3-ol (40a)Ansatz: 2.73 g (9.21 mmol) (1*S*^{*},4*S*^{*},6*R*^{*})-4-Benzyl-xymethyl-4-phenyl-3,7-dioxa-bicyclo[4.1.0]-heptan (**39a**)

9.53 ml (92.12 mmol) Benzylalkohol
 4 Tropfen $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Durchführung: analog AAV11; 50 ml DCM

Aufarbeitung: 2.90 g Produktgemisch (78 %) zweier Regioisomere (im Verhältnis 4.5:1), welches NMR-spektroskopisch sauber ist.

Spektroskopische Daten: (3*S*^{*},4*S*^{*},6*S*^{*})-4-Benzyloxy-6-benzyloxymethyl-6-phenyl-tetrahydro-pyran-3-ol (**40a**)

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3426 *bm*, 2866 *m*, 1453 *m*, 1096 *s*, 1075 *s*, 699

s. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_4$: C: 77.2 %, H: 7.0 %,

gefunden: C: 76.8 %, H: 7.0 %. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] =

7.39-7.35 (2H, Ph), 7.27-7.10 (11H, Ph), 7.04-7.01 (2H, Ph), 4.49 (d, 1H, *J* = 11.8, *H*₂C-O), 4.42 (d, 1H, *J* = 12.5, *H*₂C-O), 4.35 (d, 1H, *J* = 11.8, *H*₂C-

O), 4.31 (d, 1H, *J* = 12.5, *H*₂C-O), 3.97 (dd, 1H, *J* = 11.8, 3.5, *H*₆), 3.68 (ddd, 1H, *J* = 7.3,

6.3, 4.3, *H*₄), 3.62 (dd, 1H, *J* = 11.8, 6.0, *H*₆), 3.54 (ddd, 1H, *J* = 6.3, 6.0, 3.5, *H*₅), 3.48 (d,

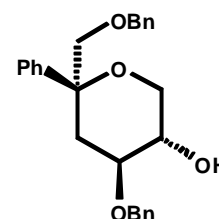
1H, *J* = 10.0, *H*₂C-O), 3.40 (d, 1H, *J* = 10.0, *H*₂C-O), 2.76 (bs, 1H, HO-), 2.60 (dd, 1H, *J* =

14.3, 7.3, *H*₃), 1.92 (dd, 1H, *J* = 14.3, 4.3, *H*₃). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] =

143.2, 138.2, 137.9 ((0), Ph), 128.3, 128.2, 127.9, 127.5, 127.5, 127.3, 126.9, 126.0 ((1), Ph),

78.1 ((0), C₂), 76.4 ((1), C₄/C₅), 75.8, 73.4, 70.7 ((2), CH₂-O/C₆), 68.6 ((1), C₄/C₅), 64.3

((2), C₆), 32.2 ((2), C₃).



V68 Darstellung von (4*S*^{*},6*S*^{*})-4-Benzyloxy-6-benzyl-oxymethyl-6-phenyl-tetrahydro-pyran-3-on (**42a**)

Ansatz: 1.10 g (2.72 mmol) (3*S*^{*},4*S*^{*},6*S*^{*})-4-Benzyloxy-6-benzyloxymethyl-6-phenyl-tetrahydro-pyran-3-ol (**40a**) (Mischung zweier Regioisomere 4.5:1)

0.048 g (0.14 mmol) TPAP

0.478 g (4.08 mmol) N-Methylmorpholin-N-oxid

1.36 g gepulvertes Molsieb (4 Å)

Durchführung: analog AAV12; 10 ml DCM

Aufarbeitung: 0.90 g Produktgemisch (82 %) zweier Regioisomere (im Verhältnis 4.5:1), welches NMR-spektroskopisch sauber ist.

Spektroskopische Daten: (4*S*^{*},6*S*^{*})-4-Benzyloxy-6-benzyloxymethyl-6-phenyl-tetrahydro-pyran-3-on (**42a**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 403 (*M*⁺+1, <5), 292 (5), 264 (5), 219 (15),

189 (20), 115 (15), 91 (100), 65 (20). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3030 w,

2926 m, 2852 m, 1746 s, 1452 m, 1101 s, 699 s. **Elementaranalyse**

berechnet für C₂₆H₂₆O₄: C: 77.6 %, H: 6.5 %, gefunden: C: 77.3 %, H: 6.3

%. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.33-7.11 (15H, Ph), 4.82 (dd,

1H, *J* = 13.0, 6.3, *H*₄), 4.79 (d, 1H, *J* = 11.8, *H*₂C-O), 4.52 (d, 1H, *J* = 11.8, *H*₂C-O), 4.46 (d,

1H, *J* = 12.3, *H*₂C-O), 4.34 (d, 1H, *J* = 12.3, *H*₂C-O), 4.14 (d, 1H, *J* = 18.0, *H*₆), 3.95 (d, 1H,

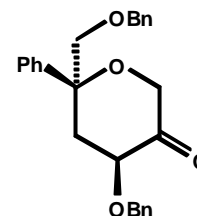
J = 18.0, *H*₆), 3.50 (d, 1H, *J* = 10.0, *H*₂C-O), 3.33 (d, 1H, *J* = 10.0, *H*₂C-O), 2.99 (dd, 1H, *J* =

13.0, 6.3, *H*₃), 2.20 (dd, 1H, *J* = 13.0, 13.0, *H*₃). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] =

210.3 ((0), C5), 141.9, 137.7, 137.7 ((0), Ph), 128.5, 128.4, 127.9, 127.8, 127.7, 127.5, 125.6

((1), Ph), 79.9 ((0), C2), 79.2 ((2), CH₂-O/C6), 76.7 ((1), C4), 73.6, 72.6, 69.3 ((2), CH₂-

O/C6), 35.5 ((2), C3).



V69 Darstellung von (3*R*^{*},4*S*^{*},6*S*^{*})-4-Benzyloxy-6-benzyloxymethyl-6-phenyl-3-vinyl-tetrahydro-pyran-3-ol (**44a**)

Ansatz: 0.346 g (0.86 mmol) (4*S*^{*},6*S*^{*})-4-Benzyloxy-6-benzyl-oxymethyl-6-phenyl-tetrahydro-pyran-3-on (**42a**) (Mischung zweier Regioisomere 4.5:1)

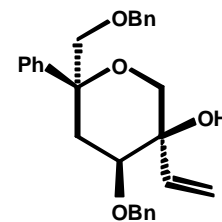
1.52 ml (2.56 mmol) Vinylmagnesiumchlorid (1.7 mol⁻¹)

Durchführung: analog AAV2; 30 ml Et₂O

Aufarbeitung: Es gelingt 328 mg Produktgemisch (89 %) zweier Regioisomere (im Verhältnis 4.5:1) zu isolieren, welches NMR-spektroskopisch sauber ist. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 200 mg (54 %) des Regioisomerengemisches isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (3*R*^{*},4*S*^{*},6*S*^{*})-4-Benzyloxy-6-benzyloxymethyl-6-phenyl-3-vinyl-tetrahydro-pyran-3-ol (**44a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 429 ($M^{+}+1$, 15), 384 (20), 218 (25), 207 (100), 157 (30), 117 (35), 91 (75), 73 (55). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3543 bw, 3030 w, 2928 m, 2866 m, 1454 m, 1101 s, 1075 s, 699 m. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.39-7.35 (2H, Ph), 7.26-7.09 (11H, Ph), 6.95-6.91 (2H, Ph), 6.00 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.8$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.48 (dd, 1H, $J = 17.3, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.19 (dd, 1H, $J = 10.8, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.49 (d, 1H, $J = 11.3$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 4.43 (d, 1H, $J = 12.1$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 4.34 (d, 1H, $J = 12.1$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 4.28 (d, 1H, $J = 11.3$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.68 (d, 1H, $J = 12.0$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.64 (dd, 1H, $J = 7.3, 4.0$, H_4), 3.64 (d, 1H, $J = 12.0$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.44 (d, 1H, $J = 10.3$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.40 (d, 1H, $J = 10.3$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 2.63 (bs, 1H, $\text{HO}-$), 2.40 (dd, 1H, $J = 14.3, 4.0$, H_3), 2.27 (dd, 1H, $J = 14.3, 7.3$, H_3). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 143.1 ((0), Ph), 139.1 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 138.0, 137.6 ((0), Ph), 128.2, 128.1, 128.0, 127.7, 127.6, 127.5, 127.4, 126.8, 125.3 ((1), Ph), 116.0 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 77.6 ((0), C_2/C_5), 77.3 ((1), C_4), 76.8, 73.4, 71.2 ((2), $\text{CH}_2-\text{O}/\text{C}_6$), 70.8 ((0), C_2/C_5), 67.3 ((2), $\text{CH}_2-\text{O}/\text{C}_6$), 31.1 ((2), C_3).



V70 Darstellung von (3 S^* ,4 S^* ,6 R^*)-4-Benzyloxy-6-benzyloxymethyl-6-methyl-tetrahydro-pyran-3-ol (40b)

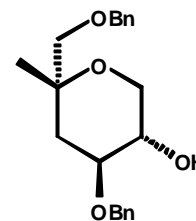
Ansatz: 2.095 g (8.94 mmol) (1 S^* ,4 R^* ,6 R^*)- und (1 R^* ,4 R^* ,6 S^*)-4-Benzyloxy-methyl-4-methyl-3,7-dioxa-bicyclo[4.1.0]heptan (**39b**) (dr=1.8:1)
 9.25 ml (89.42 mmol) Benzylalkohol
 4 Tropfen $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Durchführung: analog AAV11; 40 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 1.73 g (57 %) des Hauptdiastereomers (3 S^* ,4 S^* ,6 R^*)-(**40b**) abgetrennt werden.

Spektroskopische Daten: (3 S^* ,4 S^* ,6 R^*)-4-Benzyloxy-6-benzyloxymethyl-6-methyl-tetrahydro-pyran-3-ol (**40b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 341 (M^+-1 , <5), 221 (40), 167 (20), 91 (100), 65 (20). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3436 bm , 2929 m , 2867 m , 1454 m , 1094 s , 737 s , 698 s . **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4$: C: 73.7 %, H: 7.7 %, gefunden: C: 73.3 %, H: 7.4 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.36-7.26 (10H, Ph), 4.63 (d, 1H, $J = 11.5$, $\text{H}_2\text{C-O}$), 4.57 (d, 1H, $J = 12.3$, $\text{H}_2\text{C-O}$), 4.51 (d, 1H, $J = 12.3$, $\text{H}_2\text{C-O}$), 4.44 (d, 1H, $J = 11.5$, $\text{H}_2\text{C-O}$), 3.92 (dd, 1H, $J = 11.8$, 4.0, H_6), 3.62 (ddd, 1H, $J = 7.5$, 7.5, 4.0, H_5), 3.58 (ddd, 1H, $J = 9.0$, 7.5, 4.0, H_4), 3.48 (dd, 1H, $J = 11.8$, 7.5, H_6), 3.41 (d, 1H, $J = 9.5$, $\text{H}_2\text{C-O}$), 3.36 (d, 1H, $J = 9.5$, $\text{H}_2\text{C-O}$), 2.40 (bs, 1H, HO-), 2.21 (dd, 1H, $J = 13.8$, 4.0, H_3), 1.42 (dd, 1H, $J = 13.8$, 9.0, H_3), 1.29 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 138.2, 138.1 ((O), Ph), 128.5, 128.4, 127.8, 127.7, 127.6, 127.5 ((1), Ph), 77.2 ((O), C2), 77.0 ((1), C4/C5), 73.7, 73.5, 70.8 ((2), $\text{CH}_2\text{-O/C6}$), 69.5 ((1), C4/C5), 64.0 ((2), $\text{CH}_2\text{-O/C6}$), 34.8 ((2), C3), 25.0 ((3), $\text{CH}_3\text{-}$).



V71 Darstellung von (4S*,6R*)-4-Benzyloxy-6-benzyl-oxymethyl-6-methyl-tetrahydro-pyran-3-on (42b)

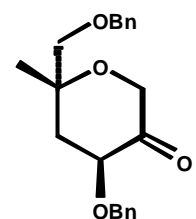
<u>Ansatz:</u>	2.12 g (6.19 mmol)	(3S*,4S*,6R*)-4-Benzyloxy-6-benzyloxymethyl-6-methyl-tetrahydro-pyran-3-ol (40b)
	0.109 g (0.31 mmol)	TPAP
	1.09 g (9.29 mmol)	N-Methylmorpholin-N-oxid
	3.10 g	gepulvertes Molsieb (4 Å)

Durchführung: analog AAV12; 20 ml DCM

Aufarbeitung: 1.76 g (84 %) des Diastereomers (4S*,6R*)-(**42b**) welches NMR-spektroskopisch sauber ist.

Spektroskopische Daten: (4S*,6R*)-4-Benzyloxy-6-benzyl-oxymethyl-6-methyl-tetrahydro-pyran-3-on (**42b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 341 (M^++1 , 10), 323 (60), 233 (70), 181 (100), 144 (55), 113 (55). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3268 bw , 2933 m , 2871 m , 1725 s , 1205 m , 1101 s , 699 m . **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.29-7.19 (10H, Ph), 4.73 (d, 1H, $J = 11.8$, $\text{H}_2\text{C-O}$), 4.49 (d, 1H, $J = 12.3$, $\text{H}_2\text{C-O}$), 4.46 (d, 1H, $J = 11.8$, $\text{H}_2\text{C-O}$), 4.43 (d, 1H, $J = 12.3$, $\text{H}_2\text{C-O}$), 4.43 (dd, 1H, $J = 12.5$, 6.5, H_4), 4.13 (d, 1H, $J = 18.5$, H_6), 4.08 (d, 1H, $J = 18.5$, H_6), 3.38



(d, 1H, $J = 9.5$, H_2C-O), 3.29 (d, 1H, $J = 9.5$, H_2C-O), 2.45 (dd, 1H, $J = 13.5$, 6.5, H_3), 1.67 (dd, 1H, $J = 13.5$, 12.5, H_3), 1.16 (s, 3H, H_3C-). $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 209.9 ((0), C_5), 137.8, 137.6 ((0), Ph), 128.4, 128.3, 127.8, 127.8, 127.7, 127.6 ((1), Ph), 76.7 ((2), CH_2-O/C_6), 76.5 ((1), C_4), 75.6 ((0), C_2), 73.5, 72.2, 68.6 ((2), CH_2-O/C_6), 36.9 ((2), C_3), 22.7 ((3), CH_3-).

V72 Darstellung von (3*R*^{*},4*S*^{*},6*R*^{*})-4-Benzoyloxy-6-benzyloxymethyl-6-methyl-3-vinyl-tetrahydro-pyran-3-ol (44b)

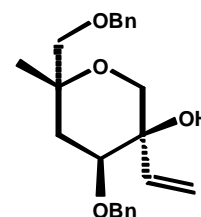
Ansatz: 0.112 g (0.33 mmol) (4*S*^{*},6*R*^{*})-4-Benzoyloxy-6-benzyl-oxymethyl-6-methyl-tetrahydro-pyran-3-on (**42b**)
0.58 ml (0.99 mmol) Vinylmagnesiumchlorid (1.7 mol⁻¹)

Durchführung: analog AAV2; 10 ml Et₂O

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 82 mg (66 %) des Diastereomers (3*R*^{*},4*S*^{*},6*R*^{*})-(**44b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (3*R*^{*},4*S*^{*},6*R*^{*})-4-Benzoyloxy-6-benzyloxymethyl-6-methyl-3-vinyl-tetrahydro-pyran-3-ol (**44b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 351 (M^+-17 , 10), 333 (40), 243 (50), 153 (90), 91 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3446 $\tilde{\nu}$, 2931 $\tilde{\nu}$, 2867 $\tilde{\nu}$, 2360 $\tilde{\nu}$, 1454 $\tilde{\nu}$, 1096 $\tilde{\nu}$, 698 $\tilde{\nu}$. **Elementaranalyse** berechnet für $C_{23}H_{28}O_4$: C: 75.0 %, H: 7.7 %, gefunden: C: 74.9 %, H: 7.8 %. **^1H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.27-7.18 (10H, Ph), 5.78 (dd, 1H, $J = 17.1$, 10.8, $HC=CH_2$), 5.40 (dd, 1H, $J = 17.1$, 1.3, $H_2C=CH$), 5.14 (dd, 1H, $J = 10.8$, 1.3, $H_2C=CH$), 4.57 (d, 1H, $J = 14.5$, H_2C-O), 4.50 (d, 1H, $J = 11.3$, H_2C-O), 4.46 (d, 1H, $J = 14.5$, H_2C-O), 4.39 (d, 1H, $J = 11.3$, H_2C-O), 3.59 (dd, 1H, $J = 9.0$, 4.8, H_4), 3.52 (d, 1H, $J = 12.3$, H_2C-O), 3.49 (d, 1H, $J = 12.3$, H_2C-O), 3.34 (d, 1H, $J = 9.5$, H_2C-O), 3.29 (d, 1H, $J = 9.5$, H_2C-O), 2.61 (bs, 1H, $HO-$), 1.92 (dd, 1H, $J = 13.8$, 4.8, H_3), 1.72 (dd, 1H, $J = 13.8$, 9.0, H_3), 1.11 (s, 3, H_3C-). **$^{13}C-NMR$** (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 139.5 ((1), $CH=CH_2$), 138.1, 137.8 ((0), Ph), 128.4, 127.8, 127.7, 127.6, 127.4, 126.7 ((1), Ph), 116.0 ((2), $CH_2=CH$), 76.4 ((1), C_4), 74.8 ((2), CH_2-O/C_6), 74.2 ((0), C_5/C_2), 73.4 ((2), CH_2-O/C_6), 71.6 ((0), C_5/C_2), 71.3, 67.5 ((2), CH_2-O , C_6), 33.0 ((2), C_3), 26.9 ((3), CH_3-).



4.10 Synthesevorschriften der Versuche 73 bis 82 (Kapitel 2.4)

V73 Darstellung von *rac*-2-Allyloxy-1,2-diphenyl-ethanon (**52a**)

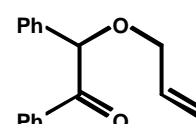
<u>Ansatz:</u>	7.00 g	(32.54 mmol)	<i>rac</i> -Benzoin (51a)
	15.30 g	(65.96 mmol)	Ag ₂ O
	4.30 ml	(49.47 mmol)	Allylbromid

Durchführung: analog AAV7; 150 ml Et₂O

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung können 8.20 g (99 %) *rac*-2-Allyloxy-1,2-diphenyl-ethanon (**52a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-2-Allyloxy-1,2-diphenyl-ethanon (**52a**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 253 (M⁺+1, 10), 195 (20), 147 (40), 105 (100), 77 (60), 55 (45). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3068 w, 2859 w, 1694 s, 1449 m, 1272 m, 1100 m, 1001 m, 698 s. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.94-7.90 (2H, Ph), 7.44-7.38 (3H, Ph), 7.33-7.18 (5H, Ph), 5.88 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 10.3, 5.5, 5.5, HC=CH₂), 5.60 (s, 1H, HC-O), 5.23 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.15 (dddd, 1H, *J* = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 4.04 (dm, 2H, *J* = 5.5, H₂C-O). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 197.3 ((0), C=O), 136.2, 135.0 ((0), Ph), 134.0, 133.2, 129.1, 128.8, 128.4, 128.4, 127.5 ((1), Ph, CH=CH₂), 118.1 ((2), CH₂=CH), 83.9 ((1), CH-O), 70.5 ((2), CH₂-O).



V74 Darstellung von *rac*- und (*R*)-2-Allyloxy-1,2-bis-(3-methoxy-phenyl)-ethanon (**52b**)

<u>Ansatz A:</u>	565 mg	(2.08 mmol)	(<i>R</i>)-2-Hydroxy-1,2-bis-(3-methoxy-phenyl)-ethanon (51b)
	1.443 g	(6.23 mmol)	Ag ₂ O
	0.27 ml	(3.11 mmol)	Allylbromid

Durchführung: analog AAV7; 50 ml Et₂O

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung können 640 mg (99 %) (*R*)-2-Allyloxy-1,2-bis-(3-methoxy-phenyl)-ethanon (**52b**) isoliert werden.

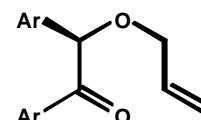
Ansatz B: 500 mg (1.84 mmol) *rac*-2-Hydroxy-1,2-bis-(3-methoxy-phenyl)-ethanon (**51b**)
 1.277 g (5.51 mmol) Ag₂O
 0.24 ml (2.75 mmol) Allylbromid

Durchführung: analog AAV7; 50 ml Et₂O

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung können 577 mg (100 %) *rac*-2-Allyloxy-1,2-bis-(3-methoxy-phenyl)-ethanon (**52b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (*R*)-2-Allyloxy-1,2-bis-(3-methoxy-phenyl)-ethanon (**52b**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 312 (M⁺, <5), 177 (70), 149 (40), 135 (70), 121 (100), 107 (20), 77 (40). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2960 s, 2839 m, 1694 s, 1607 s, 1489 s, 1262 s, 1039 m, 784 s, 696 s. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.51 (m, 1H, Ph), 7.44 (m, 1H, Ph), 7.22-7.14 (2H, Ph), 6.98-6.92 (3H, Ph), 6.74 (m, 1H, Ph), 5.88 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 10.3, 5.8, 5.8, HC=CH₂), 5.56 (s, 1H, HC-O), 5.23 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 1.8, 1.8, 1.8, H₂C=CH), 5.15 (dddd, 1H, *J* = 10.3, 1.8, 1.8, 1.8, H₂C=CH), 4.03 (ddd, 2H, *J* = 5.8, 1.8, 1.8, H₂C-O), 3.71 (3H, H₃C-O), 3.69 (3H, H₃C-O). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 196.8 ((0), C=O), 159.9, 159.5, 137.7, 136.2 ((0), Ph), 134.0, 129.8, 129.4, 121.6, 119.9, 119.8 ((1), Ph, CH=CH₂), 118.1 ((2), CH₂=CH), 114.1, 113.2, 112.7 ((1), Ph), 83.6 ((1), CH-O), 70.5 ((2), CH₂-O), 55.3, 55.2 ((3), CH₃-). $[\alpha]_D^{22}$ (DCM, *c* = 1.04) = - 37.3°.



V75 Darstellung von (*S*)-und (*R*)-2-Allyloxy-1-phenyl-propan-1-on (**52c**)

Ansatz A: 490 mg (3.26 mmol) (*R*)-2-Hydroxy-1-phenyl-propan-1-on (**51c**)
 2.27 g (9.79 mmol) Ag₂O
 0.42 ml (4.89 mmol) Allylbromid

Durchführung: analog AAV7; ml Et₂O

Aufarbeitung: Es entsteht ein nicht trennbares Gemisch von 286 mg (46 %) (*R*)-2-Allyloxy-1-phenyl-propan-1-on (**52c**) und 245 mg (46 %) Benzoesäureallylester (**53**).

Ansatz B: 453 mg (3.02 mmol) (*S*)-2-Hydroxy-1-phenyl-propan-1-on (**51c**)

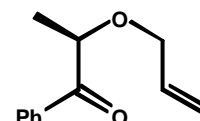
2.10 g	(9.05 mmol)	Ag ₂ O
0.39 ml	(4.53 mmol)	Allylbromid

Durchführung: analog AAV7; 50 ml Et₂O

Aufarbeitung: Es entsteht ein nicht trennbares Gemisch von 274 mg (47 %) (*S*)-2-Allyloxy-1-phenyl-propan-1-on (**52c**) und 220 mg (45 %) Benzoesäureallylester (**53**).

Spektroskopische Daten: 2-Allyloxy-1-phenyl-propan-1-on (**52c**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.00-7.94 (2H, Ph), 7.45 (m, 1H, Ph), 7.39-7.31 (2H, Ph), 5.81 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 10.5, 5.8, 5.5, HC=CH₂), 5.17 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.08 (dm, 1H, *J* = 10.3, H₂C=CH), 4.67 (q, 1H, *J* = 7.0, HC-O), 4.00 (ddm, 1H, *J* = 12.5, 5.5, H₂C-O), 3.85 (ddm, 1H, *J* = 12.5, 5.8, H₂C-O), 1.41 (d, 3H, *J* = 7.0, H₃C-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 200.5 ((0), C=O), 128.7 ((0), Ph), 133.2 ((1), CH=CH₂), 128.6, 128.5, 128.5 ((1), Ph), 117.5 ((2), CH₂=CH), 77.9 ((1), CH-O), 70.5 ((2), CH₂-O), 18.7 ((3), CH₃-).



V76 Darstellung von (*2R*^{*},*3S*^{*})-1-Allyloxy-1,2-diphenyl-but-3-en-2-ol (**54a**)

Ansatz: 1.00 g (3.96 mmol) *rac*-2-Allyloxy-1,2-diphenyl-ethanon (**52a**)
4.7 ml (7.93 mmol) Vinylmagnesiumchlorid (1.7 mol⁻¹)

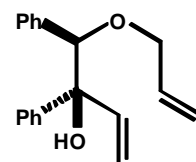
Durchführung: analog AAV2; 100 ml Et₂O

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung können 1.10 g (99 %) (*2R*^{*},*3S*^{*})-1-Allyloxy-1,2-diphenyl-but-3-en-2-ol (**54a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (*2R*^{*},*3S*^{*})-1-Allyloxy-1,2-diphenyl-but-3-en-2-ol (**54a**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 281 (M⁺+1, <5), 205 (10), 147 (70), 105 (100), 91 (40), 77 (20), 95 (60). IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3463 bm, 3029 w, 2865 w, 1449 m, 1068 m, 925 m, 700 s. Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₂₀O₂: C: 81.4 %, H: 7.2 %, gefunden: C: 81.3 %, H: 7.3 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.24-7.20 (2H, Ph), 7.17-7.07 (6H, Ph), 7.03-6.98 (2H, Ph), 6.50 (dd, 1H, *J* = 17.5, 10.8, HC=CH₂), 5.73 (dddd, 1H, *J* = 17.0, 10.8, 5.3, 5.0, HC=CH₂), 5.29 (dd, 1H, *J* = 17.3, 1.3, H₂C=CH), 5.19 (dd, 1H, *J* = 10.8, 1.3, H₂C=CH), 5.09 (ddm, 1H,



$J = 17.0, 1.5, H_2C=CH$), 5.05 (ddm, 1H, $J = 10.8, 1.5, H_2C=CH$), 4.48 (s, 1H, HC-O), 3.88 (dddd, 1H, $J = 13.0, 5.0, 1.5, 1.5, H_2C-O$), 3.65 (ddm, 1H, $J = 13.0, 5.3, H_2C-O$), 2.63 (bs, 1H, HO-). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 142.7 ((0), Ph), 141.5 ((1), $CH=CH_2$), 136.6 ((0), Ph), 134.3 ((1), $CH=CH_2$), 128.7, 127.8, 127.5, 127.5, 126.8, 126.2 ((1), Ph), 117.0, 114.4 ((2), $CH_2=CH$), 86.8 ((1), CH-O), 78.5 ((0), C-OH), 70.0 ((2), CH_2-O).

V77 Darstellung von ($2R^*,3S^*$)-und ($2R,3S$)-1-Allyloxy-1,2-bis-(3-methoxy-phenyl)-but-3-en-2-ol (54b**)**

Ansatz A: 598 mg (1.91 mmol) (*R*)-2-Allyloxy-1,2-bis-(3-methoxy-phenyl)-ethanon (**52b**)
2.25 ml (3.83 mmol) Vinylmagnesiumchlorid (1.7 mol^{-1})

Durchführung: analog AAV2; 60 ml Et_2O

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung können 513 mg (79 %) von (*2R,3S*)-1-Allyloxy-1,2-bis-(3-methoxy-phenyl)-but-3-en-2-ol (**54b**) isoliert werden.

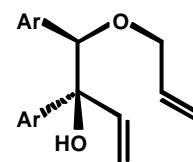
Ansatz B: 630 mg (2.02 mmol) *rac*-2-Allyloxy-1,2-bis-(3-methoxy-phenyl)-ethanon (**52b**)
2.37 ml (4.03 mmol) Vinylmagnesiumchlorid (1.7 mol^{-1})

Durchführung: analog AAV2; 60 ml Et_2O

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung können 550 mg (80 %) von ($2R^*,3S^*$)-1-Allyloxy-1,2-bis-(3-methoxy-phenyl)-but-3-en-2-ol (**54b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (*2R,3S*)-1-Allyloxy-1,2-bis-(3-methoxy-phenyl)-but-3-en-2-ol (**54b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 341 ($M^+ + 1$, <5), 282 (10), 177 (90), 149 (40), 135 (80), 121 (100), 77 (15). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3498 bm, 2956 m, 2835 m, 1601 s, 1489 s, 1258 s, 1047 s, 771 s. **Elementaranalyse** berechnet für $C_{21}H_{24}O_4$: C: 74.1 %, H: 7.1 %, gefunden: C: 74.1 %, H: 7.2 %.



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.15-7.08 (2H, Ph), 6.90 (s, 1H, Ph), 6.85 (s, 1H, Ph), 6.76-6.67 (3H, Ph), 6.61 (s, 1H, Ph), 6.53 (dd, 1H, $J = 17.5, 10.8, HC=CH_2$), 5.80 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.5, 6.0, 5.0, HC=CH_2$), 5.37 (dm, 1H, $J = 17.3, H_2C=CH$), 5.25 (dm, 1H, $J =$

10.8, $H_2C=CH$), 5.17 (dm, 1H, $J = 17.3$, $H_2C=CH$), 5.12 (dm, 1H, $J = 10.5$, $H_2C=CH$), 4.50 (s, 1H, $HC-O$), 3.96 (ddm, 1H, $J = 13.0$, 5.0, H_2C-O), 3.74 (ddm, 1H, $J = 13.0$, 6.0, H_2C-O), 3.68 (3H, H_3C-O), 3.66 (3H, H_3C-O), 2.68 (bs, 1H, $HO-$). $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 159.0, 158.9, 144.4, ((0), Ph), 141.3 ((1), $CH=CH_2$), 138.3 ((0), Ph), 134.3 ((1), $CH=CH_2$), 128.4, 118.8, ((1), Ph), 117.0, 114.3 ((2), $CH_2=CH$), 113.9, 113.7, 112.6, 111.9 ((1), Ph), 86.7 ((1), $CH-O$), 78.4 ((0), $C-OH$), 70.0 ((2), CH_2-O), 55.1, 55.1 ((3), CH_3-). $[\alpha]_D^{22}$ (DCM, $c = 1.34$) = - 7.4°.

V78 Darstellung von (2*R*,3*S*)- und (2*S*,3*R*)-4-Allyloxy-3-phenyl-pent-1-en-3-ol (54c)

Ansatz A: 480 mg Gemisch von (*R*)-52c und 53 (1:1)
2.97 ml (5.05 mmol) Vinylmagnesiumchlorid (1.7 mol $^{-1}$)

Durchführung: analog AAV2; 60 ml Et₂O

Aufarbeitung: 220 mg (40 %) (2*R*,3*S*)-4-Allyloxy-3-phenyl-pent-1-en-3-ol (54c) können durch säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 1:1) von dem Nebenprodukt abgetrennt werden.

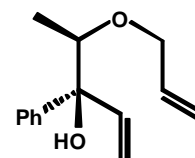
Ansatz B: 387 mg Gemisch von (*S*)-52c und 53 (1:1)
2.39 ml (4.07 mmol) Vinylmagnesiumchlorid (1.7 mol $^{-1}$)

Durchführung: analog AAV2; 60 ml Et₂O

Aufarbeitung: 193 mg (44 %) (2*S*,3*R*)-4-Allyloxy-3-phenyl-pent-1-en-3-ol (54c) können durch säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 1:1) von dem Nebenprodukt abgetrennt werden.

Spektroskopische Daten: (2*R*,3*S*)-4-Allyloxy-3-phenyl-pent-1-en-3-ol (54c)

^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.44-7.40 (2H, Ph), 7.33-7.28 (2H, Ph), 7.21 (m, 1H, Ph), 6.34 (dd, 1H, $J = 17.3$, 10.5, $HC=CH_2$), 5.86 (dddd, 1H, $J = 17.3$, 10.8, 5.8, 5.3, $HC=CH_2$), 5.35 (dd, 1H, $J = 17.3$, 1.5, $H_2C=CH$), 5.25 (dddd, 1H, $J = 17.3$, 1.5, 1.5, 1.5, $H_2C=CH$), 5.18 (dd, 1H, $J = 10.5$, 1.5, $H_2C=CH$), 5.14 (dddd, 1H, $J = 10.8$, 1.5, 1.5, 1.5, $H_2C=CH$), 4.09 (ddm, 1H, $J = 12.8$, 5.3, H_2C-O), 3.94 (ddm, 1H, $J = 12.8$, 5.8, H_2C-O), 3.77 (q, 1H, $J = 6.0$, $HC-O$), 2.73



(bs, 1H, HO-), 0.92 (d, 3H, $J = 6.0$, H_3C -). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 142.9, 134.9 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 128.7 ((0), Ph), 128.0, 126.7, 125.4 ((1), Ph), 116.8, 113.5 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 79.8 ((1), CH-O), 78.8 ((0), C-OH), 70.7 ((2), $\text{CH}_2\text{-O}$), 13.7 ((3), CH_3 -).

V79 versuchte Darstellung von *rac*-2-Allyloxy-1,2-diphenyl-ethanon (52a)

Ansatz:

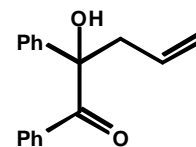
7.00 g	(32.54 mmol)	<i>rac</i> -Benzoin (51a)
1.60 g	(23.89 mmol)	NaH (60 %)
4.30 ml	(49.47 mmol)	Allylbromid

Durchführung: analog AAV4; 150 ml THF

Aufarbeitung: Umkristallisation des Rohprodukts aus Et_2O ergibt nicht das gewünschte Produkt **52a**, sondern 3.40 g (38 %) des Wittigumlagerungsprodukts *rac*-2-Hydroxy-1,2-diphenyl-pent-4-en-1-on (**55a**).

Spektroskopische Daten: *rac*-2-Hydroxy-1,2-diphenyl-pent-4-en-1-on (**55a**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.68-7.64 (2H, Ph), 7.45-7.41 (2H, Ph), 7.39-7.29 (3H, Ph), 7.27-7.18 (3H, Ph), 5.66 (dddd, 1H, $J = 17.1, 10.0, 7.0, 7.0$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.05 (dm, 1H, $J = 10.0$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.95 (dm, 1H, $J = 17.1$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.11 (s, 1H, HO-), 3.07 (dd, 1H, $J = 13.8, 7.0$, $\text{H}_2\text{C-C}$), 2.90 (dd, 1H, $J = 13.8, 7.0$, $\text{H}_2\text{C-C}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 200.8 ((0), $\text{C}=\text{O}$), 141.7, 134.5 ((0), Ph), 132.8, 132.2, 130.1, 128.9, 128.1, 128.0, 125.6 ((1), Ph, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 120.4 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 81.3 ((0), C-OH), 43.9 ((2), $\text{CH}_2\text{-C}$).



Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁸⁵⁾

V80 Darstellung von ($2R^*$, $3S^*$)-2,3-Diphenyl-3,6-dihydro-2H-pyran-3-ol (56a)

Ansatz:

1.10 g	(3.92 mmol)	($2R^*$, $3S^*$)-1-Allyloxy-1,2-diphenyl-but-3-en-2-ol (54a)
97 mg	(3 mol%)	RCM-Katalysator 2

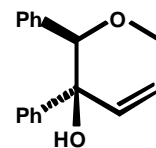
Durchführung: analog AAV6 (Variante A) ; 50 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 885 mg (90 %) ($2R^*$, $3S^*$)-2,3-Diphenyl-

3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-ol (**56a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2*R*^{*},3*S*^{*})-2,3-Diphenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-ol (**56a**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 251 (*M*⁺-1, <5), 235 (50), 146 (100), 131 (20), 117 (20), 105 (20), 77 (50). **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.21-7.16 (3H, Ph), 7.13-7.04 (5H, Ph), 6.78-6.74 (2H, Ph), 6.09 (ddd, 1H, *J* = 10.0, 3.5, 1.5, *H*4/*H*5), 6.02 (ddd, 1H, *J* = 10.0, 1.5, 1.5, *H*4/*H*5), 4.57 (s, 1H, *H*2), 4.48 (ddd, 1H, *J* = 17.1, 3.5, 1.5, *H*6), 4.38 (ddd, 1H, *J* = 17.1, 1.5, 1.5, *H*6), 2.33 (bs, 1H, *HO*-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 142.0, 136.2 ((0), Ph), 132.2, 128.3, 127.8, 127.6, 127.5, 127.5, 127.2, 126.1 ((1), Ph, *C*4, *C*5), 85.3 ((1), *C*2), 71.9 ((0), *C*3), 66.8 ((2), *C*6).



V81 Darstellung von (2*R*^{*},3*S*^{*})-und (2*R*,3*S*)-2,3-Bis-(3-methoxy-phenyl)-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-ol (**56b**)

Ansatz A: 235 mg (0.69 mmol) (2*R*,3*S*)-1-Allyloxy-1,2-bis-(3-methoxy-phenyl)-but-3-en-2-ol (**54b**)
17 mg (3 mol%) RCM-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A) ; 20 ml DCM

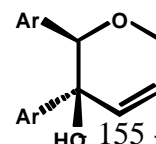
Aufarbeitung: Nach säulenchromatograpischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 170 mg (79 %) (2*R*,3*S*)-2,3-Bis-(3-methoxy-phenyl)-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-ol (**56b**) isoliert werden.

Ansatz B: 217 mg (0.64 mmol) (2*R*^{*},3*S*^{*})-1-Allyloxy-1,2-bis-(3-methoxy-phenyl)-but-3-en-2-ol (**54b**)
16 mg (3 mol%) RCM-Katalysator A

Durchführung: analog AAV6 (Variante A) ; 10 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatograpischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 180 mg (90 %) (2*R*^{*},3*S*^{*})-2,3-Bis-(3-methoxy-phenyl)-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-ol (**56b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2*R*,3*S*)-2,3-Bis-(3-methoxy-phenyl)-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-ol (**56b**)



GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 313 (M^{+1} , <5), 176 (95), 145 (100), 117 (20), 77 (10). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3485 bm, 2931 m, 2834 m, 1602 s, 1489 s, 1256 s, 1045 s, 774 m. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.19 (m, 1H, Ph), 7.05 (m, 1H, Ph), 6.80-6.68 (4H, Ph), 6.46-6.37 (2H, Ph), 6.13 (ddd, 1H, $J = 10.3, 3.5, 2.0$, H_4/H_5), 6.06 (ddd, 1H, $J = 10.3, 2.0, 2.0$, H_4/H_5), 4.63 (s, 1H, H_2), 4.52 (ddd, 1H, $J = 16.8, 3.5, 2.0$, H_6), 4.43 (dm, 1H, $J = 16.8$, H_6), 3.67 (3H, $H_3\text{C-O}$), 3.60 (3H, $H_3\text{C-O}$), 2.39 (bs, 1H, HO-). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 159.3, 158.5, 143.9, 137.8 ((O), Ph), 132.0, 128.9, 128.2, 119.9, 118.5, 113.7, 113.0, 112.5, 111.7 ((1), Ph, C_4 , C_5), 85.1 ((1), C_2), 72.0 ((O), C_3), 66.7 ((2), C_6), 55.2, 54.9 ((3), CH_3 -). $[\alpha]_{\text{D}}^{24}$ (DCM, $c = 1.20$) = $+7.5^\circ$.

V82 Darstellung von (2*R*,3*S*)- und (2*S*,3*R*)-2-Methyl-3-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-ol (56c)

Ansatz A: 214 mg (0.98 mmol) (2*R*,3*S*)-4-Allyloxy-3-phenyl-pent-1-en-3-ol (54c)
24 mg (3 mol%) RCM-Katalysator 2

Durchführung: analog AAV6 (Variante A) ; 10 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 160 mg (86 %) (2*R*,3*S*)-2-Methyl-3-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-ol (56c) isoliert werden.

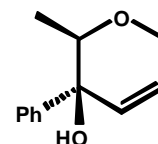
Ansatz B: 140 mg (0.64 mmol) (2*S*,3*R*)-4-Allyloxy-3-phenyl-pent-1-en-3-ol (54c)
16 mg (3 mol%) RCM-Katalysator 2

Durchführung: analog AAV6 (Variante A) ; 10 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 97 mg (80 %) (2*S*,3*R*)-2-Methyl-3-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-ol (56c) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2*R*,3*S*)-2-Methyl-3-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-ol (56c)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 189 (M^{+1} , <5), 173 (100), 146 (80), 131 (60), 77 (25). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3463 s, 2987 w, 2829 w, 1447 m, 1117



s, 994 m, 700 s. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₂H₁₄O₂: C: 75.8 %, H: 7.4 %, gefunden: C: 75.6 %, H: 7.6 %. **Schmelzpunkt**: 86 °C. **¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.42-7.38 (2H, Ph), 7.34-7.29 (2H, Ph), 7.23 (m, 1H, Ph), 6.01 (ddd, 1H, *J* = 10.0, 2.3, 2.3, *H4/H5*), 5.93 (ddd, 1H, *J* = 10.0, 2.3, 2.3, *H4/H5*), 4.32 (dm, 1H, *J* = 17.1, *H6*), 4.26 (dm, 1H, *J* = 17.1, *H6*), 3.68 (q, 1H, *J* = 6.3, *H2*), 2.58 (bs, 1H, *HO-*), 1.04 (d, 3H, *J* = 6.3, *H₃C-*). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 142.5 ((0), Ph), 132.4, 128.1, 128.0, 127.0, 125.7 ((1), Ph, *C4*, *C5*), 79.5 ((1), *C2*), 71.2 ((0), *C3*), 66.2 ((2), *C6*), 13.8 ((3), *CH₃-*). [**a**]_D²⁷ für (2*R*,3*S*)-**(56c)** (DCM, *c* = 1.50) = -75.0°. [**a**]_D²⁷ für (2*S*,3*R*)-**(56c)** (CH₂Cl₂, *c* = 1.02) = +81.8°.

4.11 Synthesevorschriften der Versuche 83 bis 160 (Kapitel 2.5)

V83 Darstellung von (*S*)-Valinol (**58a**)

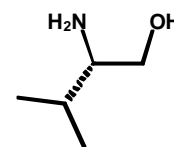
Ansatz: 20.0 g (170.72 mmol) (*S*)-Valin (**57a**)
12.96 g (341.44 mmol) LiAlH₄

Durchführung: analog AAV3 (2 *equ.* LiAlH₄); 200 ml THF; 200 ml Et₂O

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung erhält man 16.4 g (93 %) (*S*)-Valinol (**58a**)

Spektroskopische Daten: (*S*)-Valinol (**58a**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.51 (dd, 1H, *J* = 10.5, 3.8, H₂C-O), 3.20 (dd, 1H, *J* = 10.5, 8.3, H₂C-O), 2.85 (bs, 3H, H₂N-, HO-), 2.50 (ddd, 1H, *J* = 8.3, 6.5, 3.8, HC-N), 1.48 (qqd, 1H, *J* = 6.8, 6.8, 6.5, HC(CH₃)₂), 0.80 (d, 3H, *J* = 6.8, H₃C-), 0.79 (d, 3H, *J* = 6.8, H₃C-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 64.3 ((2), CH₂-O), 58.2 ((1), CH-N), 30.8 ((1), CH(CH₃)₂), 19.1 ((3), CH₃-), 18.2 ((3), CH₃-).



Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^{69a)}

V84 Darstellung von (*S*)-2-Amino-3-phenyl-propan-1-ol (**58b**)

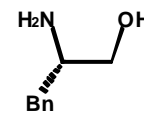
Ansatz: 50.0 g (302.68 mmol) (*S*)-Phenylalanin (**57b**)
22.97 g (605.36 mmol) LiAlH₄

Durchführung: analog AAV3 (2 *equ.* LiAlH₄); 400 ml THF

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung erhält man 45.67 g (99 %) (*S*)-2-Amino-3-phenyl-propan-1-ol (**58b**)

Spektroskopische Daten: (*S*)-2-Amino-3-phenyl-propan-1-ol (**58b**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.25-7.19 (3H, Ph), 7.16-7.09 (2H, Ph), 3.54 (dd, 1H, *J* = 10.5, 3.8, H₂C-O), 3.31 (dd, 1H, *J* = 10.5, 7.3, H₂C-O), 3.03 (dddd, 1H, *J* = 8.7, 7.3, 5.0, 3.8, HC-N), 2.70 (dd, 1H, *J* = 13.3, 5.0, H₂C-CH), 2.43 (dd, 1H, *J* = 13.3, 8.7, H₂C-CH), 2.36-2.32 (3H, H₂N-, HO-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 138.6 ((0), Ph), 129.1, 128.5, 126.3 ((1), Ph), 65.9 ((2), CH₂-O), 54.1 ((1), CH-N), 40.5 ((2), CH₂-CH).



Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^{69b)}

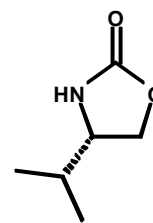
V85 Darstellung von (4S)-4-Isopropyl-oxazolidin-2-on (59a)

37.20 g (360.60 mmol) (*S*)-Valinol (**58a**), 48.10 ml (396.67 mmol) Diethylcarbonat und 5.00 g (360.60 mmol) Kaliumcarbonat werden zusammengegeben und erhitzt. Bei einer Ölbadtemperatur von 150 °C wird über eine Vigreux-Kolonne das entstehende Ethanol abgetrennt. Anschließend wird auf Raumtemperatur gekühlt. Der Rückstand wird in 1 l Et₂O gelöst und mittels einer 5 cm Kieselgelschicht filtrativ chromatographiert. Es wird mit 250 ml Et₂O nachgewaschen, und die organische Phase auf ca. 300 ml eingengt. Es wird auf 0 °C gekühlt, worauf das Produkt langsam ausfällt.

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung erhält man 32.00 g (69 %) (4*S*)-4-Isopropyl-oxazolidin-2-on (**59a**)

Spektroskopische Daten: (4*S*)-4-Isopropyl-oxazolidin-2-on (**59a**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.79 (s, 1H, HN-), 4.40 (dd, 1H, *J* = 8.8, 8.8, H₂C-O), 4.06 (dd, 1H, *J* = 8.8, 6.5, H₂C-O), 3.58 (dm, 1H, *J* = 6.5, HC-N), 1.69 (qqd, 1H, *J* = 6.8, 6.8, 6.5, HC(CH₃)₂), 0.93 (d, 3H, *J* = 6.8, H₃C-), 0.86 (d, 3H, *J* = 6.8, H₃C-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 160.5 ((0), C=O), 68.6 ((2), CH₂-O), 58.3 ((1), CH-N), 32.7 ((1), CH(CH₃)₂), 17.9 ((3), CH₃-), 17.6 ((3), CH₃-).



Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^{69a)}

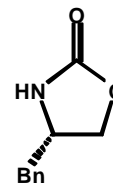
V86 Darstellung von (4S)-4-Benzyl-oxazolidin-2-on (59b)

46.70 g (309.48 mmol) (*S*)-2-Amino-3-phenyl-propan-1-ol (**58b**), 75.00 ml (618.96 mmol) Diethylcarbonat und 4.30 g (30.95 mmol) Kaliumcarbonat werden zusammengegeben und erhitzt. Bei einer Ölbadtemperatur von 150 °C wird über eine Vigreux-Kolonne das entstehende Ethanol abgetrennt. Anschließend wird auf Raumtemperatur gekühlt. Der Rückstand wird in 1 l Et₂O gelöst und mittels einer 5 cm Kieselgelschicht filtrativ chromatographiert. Es wird mit 250 ml Et₂O nachgewaschen, und die organische Phase auf ca. 300 ml eingengt. Es wird auf 0 °C gekühlt, worauf das Produkt langsam auskristallisiert.

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung erhält man 39.80 g (73 %) (4*S*)-4-Benzyl-oxazolidin-2-on (**59b**)

Spektroskopische Daten: (4*S*)-4-Benzyl-oxazolidin-2-on (**59b**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.30-7.23 (2H, Ph), 7.20 (m, 1H, Ph), 7.13-7.08 (2H, Ph), 5.95 (s, 1H, HN-), 4.35 (dd, 1H, *J* = 8.0, 7.8, H₂C-O), 4.07 (dd, 1H, *J* = 8.0, 5.5, H₂C-O), 4.04 (ddm, 1H, *J* = 7.0, 6.5, HC-N), 2.83 (dd, 1H, *J* = 13.5, 7.0, H₂C-CH), 2.78 (dd, 1H, *J* = 13.5, 6.5, H₂C-CH). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 159.5 ((0), C=O), 135.9 ((0), Ph), 129.0, 128.9, 127.2 ((1), Ph), 69.5 ((2), CH₂-O), 53.7 ((1), CH-N), 41.3 ((2), CH₂-CH).



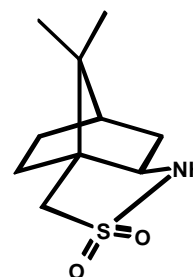
Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^{69b)}

V87 Darstellung von (2S)-Bornane-10,2-sultam (62)

Zu 50.00 g (199.74 mmol) (1S)-Camphersulfonsäure (**60**) werden langsam 29.20 ml (399.49 mmol) Thionylchlorid zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird auf 115 °C erhitzt und solange bei dieser Temperatur gerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. 2 Tropfen DMF werden zugegeben und das überschüssige Thionylchlorid am Rotationsverdampfer abgezogen. Anschließend werden die restlichen Spuren von Thionylchlorid durch Kodestillation mit 25 ml Toluol entfernt. Der zurückbleibende gelbliche Feststoff wird in 100 ml Dioxan gelöst und in 800 ml einer auf 7 °C gekühlten konzentrierten wäßrigen Ammoniaklösung gegeben. Es wird 2 h bei RT gerührt und anschliessend für 4 h auf 90 °C erwärmt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung auf RT wird der Feststoff abfiltriert und getrocknet. Es ergeben sich 39.60 g (185.65 mmol) (1S)-Camphersulfonylimin (**61**), welches direkt weiter umgesetzt wird. Zu einer Lösung von 39.60 g (185.65 mmol) (1S)-Camphersulfonylimin (**61**) in 180 ml Methanol und 60 ml Wasser werden portionsweise 7.02 g (185.65 mmol) NaBH₄ zugegeben. Das Ende der Reaktion wird mittels DC bestimmt. Das Methanol wird abgezogen, der Rückstand in 60 ml DCM aufgenommen und in 275 ml einer 2N H₂SO₄ gegossen. Es wird dreimal mit 100 ml DCM extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Der farblose Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert. Es ergeben sich 31.36 g (73 %) (2S)-Bornane-10,2-sultam (**62**).

Spektroskopische Daten: (2*S*)-Bornane-10,2-sultam (**62**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.12 (bs, 1H, HN-), 3.40 (dd, 1H, *J* = 8.3, 4.8, HC-NH), 3.11 (d, 1H, *J* = 13.8, H₂C-S), 3.06 (d, 1H, *J* = 13.8, H₂C-S), 1.98-1.80 (5H, H₂C-, HC-), 1.42 (ddm, 1H, *J* = 18.3, 9.5, H₂C-), 1.29 (ddm, 1H, *J* = 18.3, 9.3, H₂C-), 1.10 (s, 3H, H₃C-), 0.90 (s, 3H, H₃C-).
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 62.8 ((1), CH-N), 55.0 ((0), Cq), 50.3 ((2), CH₂-S), 47.4 ((0), Cq), 44.6 ((1), CH-), 36.0, 31.8, 26.8 ((2), CH₂-), 20.5, 20.4 ((3), CH₃-).



Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁷⁰⁾

V88 Darstellung von Allyloxy-essigsäure-butylester (23c)

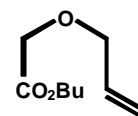
Ansatz: 100 g (756.66 mmol) Glycolsäurebutylester (**1c**)
 36.30 g (907.99 mmol) NaH (60 %)
 98.20 ml (1.14 mol) Allylbromid

Durchführung: analog AAV4; 400 ml THF

Aufarbeitung: Nach Destillation (*p* = 20 mbar; *T*_S = 95 °C) können 96.30 g (74 %) Allyloxy-essigsäure-butylester (**23c**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: Allyloxy-essigsäure-butylester (**23c**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.80 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 10.5, 5.8, 5.8, HC=CH₂), 5.19 (ddm, 1H, *J* = 17.3, 1.5, H₂C=CH), 5.11 (ddm, 1H, *J* = 10.5, 1.5, H₂C=CH), 4.06 (dm, 1H, *J* = 6.5, H₂C-O), 4.06 (dm, 1H, *J* = 6.5, H₂C-O), 3.99 (m, 2H, H₂C-O), 3.96 (m, 2H, H₂C-O), 1.53 (ddm, 2H, *J* = 13.5, 6.8, H₂C-CH₂-O), 1.28 (ddm, 2H, *J* = 15.0, 7.5, H₂C-CH₃), 0.83 (t, 3H, *J* = 7.5, H₃C-).
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 170.2 ((0), C=O), 133.6 ((1), CH=CH₂), 117.8 ((2), CH₂=CH), 72.1, 66.9, 64.4 ((2), CH₂-O), 30.4 ((2), CH₂-CH₂-O), 18.8 ((2), CH₂-CH₃), 13.4 ((3), CH₃-).



Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁸⁶⁾

V89 Darstellung von rac-2-Allyloxy-2-phenyl-essigsäure (65)

Ansatz: 19.50 g (94.55 mmol) rac-2-Allyloxy-2-phenyl-essigsäuremethylester (**23a**)

15.08 g (378.20 mmol) NaOH

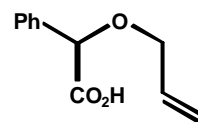
Durchführung: analog AAV13; 100 ml Ethanol; 50 ml H₂O

Aufarbeitung: Nach Destillation (p = 0.2 mbar; T_S = 115 °C) können 15.314 g (84 %) *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-essigsäure (**65**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-essigsäure (**65**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10.75 (bs, 1H, HOOC-), 7.39-7.35 (2H, Ph), 7.30-7.24 (3H, Ph), 5.82 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 10.5, 6.0, 6.0, HC=CH₂), 5.19 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.14 (dddd, 1H, *J* = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 4.86 (s, 1H, HC-O), 3.96 (dm, 2H, *J* = 6.0, H₂C-O).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 176.0 ((0), C=O), 133.5 ((0), Ph), 133.3 ((1), CH=CH₂), 128.9, 128.7, 127.3 ((1), Ph), 118.5 ((2), CH₂=CH), 79.1 ((1), CH-O), 70.3 ((2), CH₂-O).



Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁸⁷⁾

V90 Darstellung von *rac*- und (*S*)-2-Allyloxy-propionsäure (**63b**)

Ansatz A: 4.00 g (25.28 mmol) (*S*)-2-Allyloxy-propionsäureethylester (**23b**)
4.04 g (101.12 mmol) NaOH

Durchführung: analog AAV13; 50 ml Ethanol; 20 ml H₂O

Aufarbeitung: Nach Destillation (p = 0.21 mbar; T_S = 75 °C) können 2.50 g (76 %) (*S*)-2-Allyloxy-propionsäure (**63b**) isoliert werden.

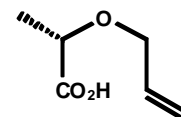
Ansatz B: 29.00 g (183.31 mmol) *rac*-2-Allyloxy-propionsäureethylester (**23b**)
29.30 g (732.68 mmol) NaOH

Durchführung: analog AAV13; 250 ml Ethanol; 100 ml H₂O

Aufarbeitung: Nach Destillation (p = 5 mbar; T_S = 105 °C) können 19.70 g (83 %) *rac*-2-Allyloxy-propionsäure (**63b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (*S*)-2-Allyloxy-propionsäure (**63b**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 11.22 (bs, 1H, HOOC-), 5.84 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 10.3, 6.0, 5.5, HC=CH₂), 5.24 (ddm, 1H, *J* = 17.3, 1.5, H₂C=CH), 5.15 (ddm, 1H, *J* = 10.3, 1.5, H₂C=CH), 4.11 (ddm, 1H, *J* = 12.6, 5.5, H₂C-O), 4.01 (q, 1H, *J* = 7.0, HC-CH₃), 3.92 (ddm, 1H, *J* = 12.6, H₂C-O), 1.40 (d, 3H, *J* = 7.0, H₃C-CH). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 178.8 ((0), C=O), 133.6 ((1), CH=CH₂), 118.0 ((2), CH₂=CH), 73.2 ((1), CH-O), 71.0 ((2), CH₂-O), 18.2 ((3), CH₃-CH). Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁸⁷⁾



V91 Darstellung von 2-Allyloxy-essigsäure (63c)

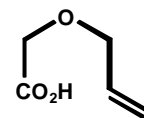
Ansatz: 41.00 g (238.07 mmol) Allyloxy-essigsäure-butylester (**23c**)
38.10 g (952.50 mmol) NaOH

Durchführung: analog AAV13; 300 ml Ethanol; 150 ml H₂O

Aufarbeitung: Nach Destillation (*p* = 20 mbar; *T*_S = 130 °C) können 19.57 g (71 %) Allyloxy-essigsäure (**63c**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: Allyloxy-essigsäure (**63c**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 11.21 (bs, 1H, HOOC-), 5.84 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 10.3, 5.8, 5.8, HC=CH₂), 5.28 (dm, 1H, *J* = 17.3, H₂C=CH), 5.21 (dm, 1H, *J* = 10.3, H₂C=CH), 4.11 (s, 2H, H₂C-C=O), 4.07 (dm, 2H, *J* = 5.8, H₂C-O). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 175.5 ((0), C=O), 133.1 ((1), CH=CH₂), 118.5 ((2), CH₂=CH), 72.2, 66.2 ((2), CH₂-O).



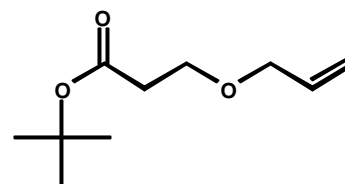
Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁸⁸⁾

V92 Darstellung von 3-Allyloxy-propansäure-*t*-butylester (23d)

13.7 ml Triton B werden am Rotationsverdampfer eingeeengt. Es werden 54.8 ml (804 mmol) Allylalkohol zugegeben und 15 min gerührt. Anschließend werden 100 ml (689 mmol) Acrylsäure-*t*-butylester (**64**) zugetropft. Es wird auf 50 °C erwärmt und für 4.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Es wird auf RT gekühlt und weitere 12 h gerührt. Es wird über eine Säule mit Kieselgel und Celite (1:1) filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt. Es können 94.5 g (73 %) 3-Allyloxy-propansäure-*t*-butylester (**23d**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: 3-Allyloxy-propansäure-*t*-butylester (**23d**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.90 (ddm, 1H, *J* = 17.3, 10.5, HC=CH₂), 5.28 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.18 (dddd, 1H, *J* = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 4.00-3.95 (2H, H₂C-O), 3.71-3.66 (2H, H₂C-O), 2.55-2.50 (2H, H₂C-), 1.45 (bs, 9H, (H₃C)₃C-).



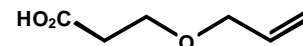
Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁷¹⁾

V93 Darstellung von 3-Allyloxy-propansäure (64d)

36.2 g (190 mmol) 3-Allyloxy-propansäure-*t*-butylester (**23d**) werden in 30 ml DCM gelöst und 43.6 ml (570 mmol) Trifluoressigsäure zugegeben. Man refluxiert für 5 h. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer eingengt. Nach Destillation (*p* = 4 mbar; *T*_S = 92 °C) können 15.85 g (64 %) 3-Allyloxy-propansäure (**64d**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: 3-Allyloxy-propansäure (**64d**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 11.27 (bs, 1H, HOOC-), 5.85 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 10.5, 5.8, 5.8, HC=CH₂), 5.23 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.14 (dddd, 1H, *J* = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 3.98-3.95 (2H, H₂C-O), 3.70-3.65 (2H, H₂C-O), 2.61-2.57 (2H, H₂C-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 177.5 ((0), C=O), 134.2 ((1), CH=CH₂), 117.3 ((2), CH₂=CH), 71.9, 65.0 ((2), CH₂-O), 34.8 ((2), CH₂).



Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁷¹⁾

V94 Darstellung von 2-Allyloxy-essigsäurechlorid (67c)

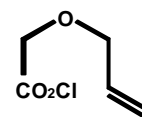
Ansatz: 10.00 g (86.12 mmol) 2-Allyloxy-essigsäure (**63c**)
15.37 g (129.18 mmol) Thionylchlorid

Durchführung: analog AAV14

Aufarbeitung: Nach Destillation (*p* = 10 mbar; *T*_S = 49 °C) können 7.30 g (63 %) 2-Allyloxy-essigsäurechlorid (**67c**).

Spektroskopische Daten: 2-Allyloxy-essigsäurechlorid (**67c**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.83 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 10.3, 5.8, 5.8, HC=CH₂), 5.27 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.22 (dddd, 1H, *J* = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 4.37 (s, 2H, H₂C-C), 4.08 (dm, 2H, *J* = 5.8, H₂C-CH). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 171.8 ((0), C=O), 132.7 ((1), CH=CH₂), 118.9 ((2), CH₂=CH), 74.7, 72.5 ((2), CH₂-O).

**V95 versuchte Darstellung von *rac*-2-Allyloxy-propionsäurechlorid (**67b**)**

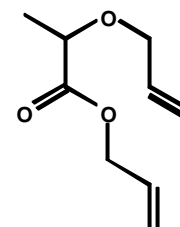
Ansatz: 10.20 g (78.38 mmol) *rac*-2-Allyloxy-propionsäure (**63b**)
13.95 g (117.57 mmol) Thionylchlorid

Durchführung: analog AAV14

Aufarbeitung: Nach Destillation (*p* = 5 mbar; *T*_S = 115 °C) wird nicht das gewünschte Produkt **67b** isoliert, sondern 3.00 g *rac*-2-Allyloxy-propionsäure-allylester.

Spektroskopische Daten: *rac*-2-Allyloxy-propionsäure-allylester

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.90-5.80 (2H, HC=CH₂), 5.27 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.22 (dddd, 1H, *J* = 17.5, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.19 (dddd, 1H, *J* = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.13 (dddd, 1H, *J* = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 4.60 (dddd, 1H, *J* = 14.1, 5.8, 1.5, 1.5, H₂C-O), 4.56 (dddd, 1H, *J* = 14.1, 5.8, 1.5, 1.5, H₂C-O), 4.09 (dddd, 1H, *J* = 12.6, 5.3, 1.5, 1.5, H₂C-O), 3.98 (q, 1H, *J* = 6.8, HC-CH₃), 3.88 (dddd, 1H, *J* = 12.6, 6.0, 1.5, 1.5, H₂C-O), 1.36 (d, 3H, *J* = 6.8, H₃C-CH). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 172.8 ((0), C=O), 133.9, 131.7 ((1), CH=CH₂), 118.4, 117.6 ((2), CH₂=CH), 73.8 ((1), CH-O), 70.9, 65.2 ((2), CH₂-O), 18.5 ((3), CH₃-CH).

**V96 Darstellung von (4*S*)-3-((2*R/S*)-2-Allyloxy-2-phenyl-ethanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (**68a**)**

Ansatz: 5.17 g (40.01 mmol) (4*S*)-4-Isopropyl-oxazolidin-2-on (**59a**)
7.69 g (40.01 mmol) *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-essigsäure (**65**)
18.19 ml (40.01 mmol) BuLi (2.2 mol l⁻¹)
5.90 ml (42.01 mmol) NEt₃

5.19 ml (42.01 mmol) Pivalinsäurechlorid

Durchführung: analog AAV15; 50 ml THF; 350 ml Et₂O

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 6.92 g (57 %) (4*S*)-3-((2*R/S*)-2-Allyloxy-2-phenyl-ethanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (**68a**) (dr = 1:1) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4*S*)-3-((2*R/S*)-2-Allyloxy-2-phenyl-ethanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (**68a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 304 (M⁺+1, <5), 262 (10), 246

(10), 147 (25), 105 (100), 91 (50), 77 (20). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$

[cm⁻¹] = 2965 m, 2929 m, 1787 s, 1709 s, 1388 s, 1205 m, 1104 m,

1025 m, 723 m. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₇H₂₁O₄N: C:

67.3 %, H: 7.0 %, N: 4.6 %, gefunden: C: 67.1 %, H: 6.8 %, N: 4.4

%. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, komplette Überlappung mit dem

anderem Diastereomer): δ [ppm] = 7.52-7.46 (4H, Ph), 7.31-7.28 (6H, Ph), 6.29 (s, 1H, HC-

O), 6.20 (s, 1H, HC-O), 5.93 (ddm, 1H, *J* = 17.0, 10.5, HC=CH₂), 5.88 (ddm, 1H, *J* = 17.0,

10.5, HC=CH₂), 5.25 (ddm, 2H, *J* = 17.0, H₂C=CH), 5.17 (dm, 2H, *J* = 10.5, H₂C=CH), 4.49

(ddd, 1H, *J* = 8.5, 4.0, 3.5, HC-N), 4.30 (ddd, 1H, *J* = 8.5, 4.0, 3.5, HC-N), 4.24 (dm, 1H, *J* =

8.5, H₂C-O), 4.14 (dm, 1H, *J* = 8.5, H₂C-O), 4.12 (dm, 1H, *J* = 9.0, H₂C-O), 4.08 (dm, 1H, *J* =

9.0, H₂C-O), 4.00 (bs, 4H, H₂C-O), 2.48 (qqd, 1H, *J* = 7.0, 7.0, 3.5, HC(CH₃)₂), 2.08 (qqd,

1H, *J* = 7.0, 7.0, 3.5, HC(CH₃)₂), 0.89 (d, 6H, *J* = 7.0, H₃C-), 0.73 (d, 3H, *J* = 7.0, H₃C-), 0.36

(d, 3H, *J* = 7.0, H₃C-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃, komplette Überlappung mit dem

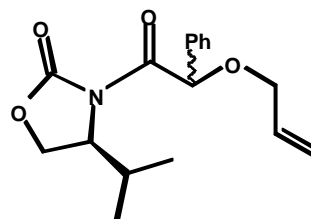
anderem Diastereomer): δ [ppm] = 170.9, 170.7 ((O), C-CH), 153.4, 153.4 ((O), C-O), 135.8,

135.6 ((O), Ph), 134.0, 133.9 ((1), CH=CH₂), 128.8, 128.6, 128.5, 128.5, 128.4, 128.4 ((1),

Ph), 118.1, 118.1 ((2), CH₂=CH), 78.0, 77.9 ((1), CH-O), 70.5, 70.4 ((2), CH₂-O-CH), 63.6,

63.4 ((2), CH₂-O-C), 58.9, 57.8 ((1), CH-N), 28.2, 28.0 ((1), CH(CH₃)₂), 17.9, 17.5, 14.5,

14.0 ((3), CH₃-).



V97 Darstellung von (4*S*)-3-((2*R/S*)-2-Allyloxy-propanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (**68b**)

Ansatz: 11.29 g (87.41 mmol) (4*S*)-4-Isopropyl-oxazolidin-2-on (**59a**)

13.65 g (104.89 mmol) *rac*-2-Allyloxy-propionsäure (**63b**)

18.19 ml (87.41 mmol) BuLi (2.2 mol l⁻¹)
 17.20 ml (122.38 mmol) NEt₃
 12.96 ml (104.89 mmol) Pivalinsäurechlorid

Durchführung: analog AAV15; 400 ml THF

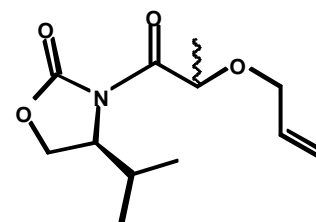
Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 15.07 g (71 %) (4*S*)-3-((2*R/S*)-2-Allyloxy-propanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (**68b**) (dr = 1:1) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4*S*)-3-((2*R/S*)-2-Allyloxy-propanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (**68b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 242 (M⁺+1, 100), 184 (95), 130 (30), 85 (90), 69 (60), 55 (40). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1056 m, 1108 m, 1213 s, 1253 s, 1306 m, 1389 s, 1712 s, 1782 s, 2876 w, 2937 m, 2966 m. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₂H₁₉O₄N:

C: 59.7 %, H: 7.9 %, N: 5.8 %, gefunden: C: 59.8 %, H: 8.0 %, N:

5.6 %. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, komplette Überlappung mit dem anderem Diastereomer): δ [ppm] = 5.84 (dddd, 2H, *J* = 17.3, 10.3, 5.8, 5.8, HC=CH₂), 5.20 (dddd, 2H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.10 (dddd, 2H, *J* = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.07 (q, 1H, *J* = 6.8, HC-CH₃), 5.03 (q, 1H, *J* = 6.8, HC-CH₃), 4.43 (ddd, 1H, *J* = 8.5, 3.5, 3.5, HC-N), 4.37 (ddd, 1H, *J* = 8.5, 3.5, 3.5, HC-N), 4.28 (dd, 1H, *J* = 9.0, 8.5, H₂C-CH-N), 4.24 (dd, 1H, *J* = 9.0, 8.5, H₂C-CH-N), 4.18 (dd, 1H, *J* = 9.0, 3.5, H₂C-CH-N), 4.17 (dd, 1H, *J* = 9.0, 3.5, H₂C-CH-N), 3.99 (dddd, 2H, *J* = 12.3, 5.8, 1.3, 1.3, H₂C-O-CH), 3.89 (dddd, 1H, *J* = 12.3, 5.8, 1.3, 1.3, H₂C-O-CH), 3.84 (dddd, 1H, *J* = 12.3, 5.8, 1.3, 1.3, H₂C-O-CH), 2.37 (qqd, 1H, *J* = 6.8, 6.8, 4.0, HC(CH₃)₂), 2.26 (qqd, 1H, *J* = 6.8, 6.8, 4.0, HC(CH₃)₂), 1.40 (d, 3H, *J* = 6.8, H₃C-CH), 1.33 (d, 3H, *J* = 6.8, H₃C-CH), 0.86 (d, 3H, *J* = 6.8, H₃C-), 0.84 (d, 3H, *J* = 6.8, H₃C-), 0.81 (d, 3H, *J* = 6.8, H₃C-), 0.79 (d, 3H, *J* = 6.8, H₃C-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 173.3, 173.3 ((0), C-CH), 153.5, 153.4 ((0), C-O), 134.2, 134.1 ((1), CH=CH₂), 117.6, 117.4 ((2), CH₂=CH), 73.4, 73.2 ((1), CH-O), 71.0, 70.9 ((2), CH₂-O-CH), 64.0, 63.6 ((2), CH₂-O-C), 58.5, 58.0 ((1), CH-N), 28.3, 27.9 ((1), CH(CH₃)₂), 18.7, 18.2, 17.7, 17.6, 14.7, 14.3 ((3), CH₃-).



V98 Darstellung von (4S)-3-((2S)-2-Allyloxy-propanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (69a)

Ansatz A:

1.00 g	(5.64 mmol)	(4S)-4-Benzyl-oxazolidin-2-on (59b)
734 mg	(5.64 mmol)	(S)-2-Allyloxy-propionsäure (63b)
2.3 ml	(5.64 mmol)	BuLi (2.5 mol ⁻¹)
0.83 ml	(5.93 mmol)	NEt ₃
0.73 ml	(5.93 mmol)	Pivalinsäurechlorid

Durchführung: analog AAV15; 100 ml THF

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 1.20 g (74 %) (4S)-3-((2S)-2-Allyloxy-propanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**69a**) isoliert werden.

Ansatz B:

3.50 g	(19.75 mmol)	(4S)-4-Benzyl-oxazolidin-2-on (59b)
2.57 g	(19.75 mmol)	<i>rac</i> -2-Allyloxy-propionsäure (63b)
9.87 ml	(19.75 mmol)	BuLi (2 mol ⁻¹)
2.91 ml	(20.74 mmol)	NEt ₃
2.56 ml	(20.74 mmol)	Pivalinsäurechlorid

Durchführung: analog AAV15; 25 ml THF; 175 Et₂O

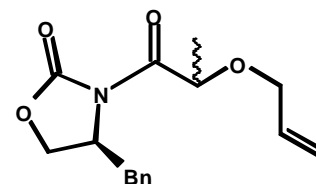
Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 4.60 g (80 %) (4S)-3-((2S/R)-2-Allyloxy-propanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**69a**) (dr = 1:1) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4S)-3-((2S)-2-Allyloxy-propanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**69a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 290 (M⁺+1, <5), 248 (50), 204 (40), 178 (60), 117 (100), 115 (60), 91 (95). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2992 w, 2941 w, 1781 s, 1709 s, 1393 m, 1261 m, 1220 m, 1108 m.

Elementaranalyse berechnet für C₁₆H₁₉O₄N: C: 66.4 %, H: 6.6 %, N: 4.8 %, gefunden: C: 65.7 %, H: 6.7 %, N: 4.6 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.30-7.24 (2H, Ph), 7.22 (m, 1H, Ph), 7.17-7.14 (2H, Ph), 5.89 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 10.5, 5.8, 5.8, HC=CH₂), 5.25 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.15 (dddd, 1H, *J* = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.08 (q, 1H, *J* = 6.5, HC-CH₃), 4.62 (dddd, 1H, *J* = 9.5, 7.5, 3.3, 3.3, HC-N), 4.18 (dd, 1H, *J* = 9.0, 7.5, H₂C-O-C=O), 4.14



(dd, 1H, $J = 9.0, 3.0$, $H_2C-O-C=O$), 4.04 (dddd, 1H, $J = 12.3, 5.8, 1.5, 1.5$, $H_2C-O-CH$), 3.94 (dddd, 1H, $J = 12.3, 5.8, 1.5, 1.5$, $H_2C-O-CH$), 3.28 (dd, 1H, $J = 13.5, 3.3$, $H_2C-CH-N$), 2.74 (dd, 1H, $J = 13.5, 9.5$, $H_2C-CH-N$), 1.37 (d, 3H, $J = 6.5$, H_3C -). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 173.5 ((0), C-CH), 153.0 ((0), C-O), 135.0 ((0), Ph), 134.3 ((1), CH=CH₂), 129.4, 129.0, 127.4 ((1), Ph), 117.9 ((2), CH₂=CH), 73.4 ((1), CH-O), 71.2 ((2), CH₂-O-CH), 66.6 ((2), CH₂-O-C), 55.4 ((1), CH-N), 37.7 ((2), CH₂-Ph), 18.5 ((3), CH₃-). $[\alpha]_D^{20}$ (DCM, $c = 1.20$) = 2.8 °.

V99 Darstellung von (4S)-3-(2-Allyloxy-ethanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (68c)

Ansatz A:

8.00 g	(61.94 mmol)	(4S)-4-Isopropyl-oxazolidin-2-on (59a)
8.63 g	(74.33 mmol)	2-Allyloxy-essigsäure (63c)
25.80 ml	(61.94 mmol)	BuLi (2.4 mol l ⁻¹)
12.19 ml	(86.71 mmol)	NEt ₃
9.20 ml	(74.33 mmol)	Pivalinsäurechlorid

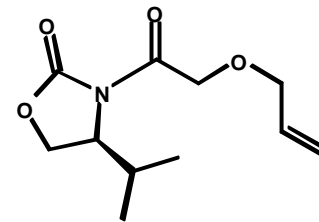
Durchführung: analog AAV15; 200 ml THF

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 7.10 g (50 %) (4S)-3-(2-Allyloxy-ethanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (68c) isoliert werden.

Ansatz B: In einem Schlenkrohr werden 5.24 g (40.54 mmol) (4S)-4-Isopropyl-oxazolidin-2-on (59a) in 100 ml THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und langsam 17.73 ml (42.56 mmol) BuLi (2.4 mol l⁻¹) zugetropft, und 30 min bei dieser Temperatur weitergerührt. Anschließend werden zu dieser Lösung langsam 6.00 ml (44.59 mmol) 2-Allyloxy-essigsäurechlorid (67c) in 20 ml THF zugetropft, und langsam auf RT erwärmt. Nach 2 h wird mit ges. NH₄Cl-Lösung gequench und es wird mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, anschließend wird das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingengt. Nach Destillation ($p = 0.1$ mbar; $T_S = 100$ °C) können 4.74 g (52 %) (4S)-3-(2-Allyloxy-ethanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (68c) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4S)-3-(2-Allyloxy-ethanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (68c)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 228 ($M^+ + 1$, 80), 170 (100), 126 (20), 98 (25), 84 (20), 73 (60). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2965 s, 2933 m, 1771 s, 1717 s, 1410 s, 1391 s, 1373 s, 1262 s, 1144 s, 1018 m, 775 m, 717 s. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$: C: 58.1 %, H: 7.5 %, N: 6.2 %, gefunden: C: 58.2 %, H: 7.3 %, N: 6.1 %.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.98 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.3, 5.8, 5.8$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.26 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.17 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.62 (dm, 1H, $J = 17.8$, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 4.57 (dm, 1H, $J = 17.8$, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 4.39 (ddd, 1H, $J = 8.5, 3.0, 3.0$, $\text{HC}-\text{N}$), 4.30 (dd, 1H, $J = 9.0, 8.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 4.20 (dd, 1H, $J = 9.0, 3.0$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 4.08 (dddd, 1H, $J = 12.5, 5.8, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), 4.04 (dddd, 1H, $J = 12.5, 5.8, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), 2.35 (qqd, 1H, $J = 7.0, 7.0, 3.5$, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$), 0.86 (d, 3H, $J = 7.0$, $\text{H}_3\text{C}-$), 0.81 (d, 3H, $J = 7.0$, $\text{H}_3\text{C}-$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 170.0 ((0), $\text{C}-\text{CH}_2$), 153.9 ((0), $\text{C}-\text{O}$), 133.7 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 118.0 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 72.2, 69.3, 64.3 ((2), CH_2-O), 58.0 ((1), $\text{CH}-\text{N}$), 28.0 ((1), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.7, 14.5 ((3), CH_3-). $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (DCM, $c = 2.30$) = 72.5 °.

V100 Darstellung von (4S)-3-(2-Allyloxy-ethanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (69b)

Ansatz :

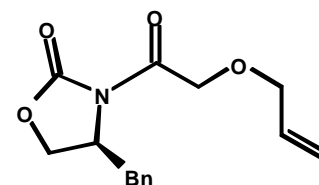
4.50 g	(25.40 mmol)	(4S)-4-Benzyl-oxazolidin-2-on (59b)
2.95 g	(25.40 mmol)	2-Allyloxy-essigsäure (63c)
12.70 ml	(25.40 mmol)	BuLi
3.75 ml	(26.66 mmol)	NEt_3
3.30 ml	(26.66 mmol)	Pivalinsäurechlorid

Durchführung: analog AAV15; 30 ml THF, 200 ml Et_2O

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 1:1) können 5.45 g (78 %) (4S)-3-(2-Allyloxy-ethanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (69b) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4S)-3-(2-Allyloxy-ethanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (69b)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 275 (M^+ , <5), 234 (100), 216 (60), 188 (40), 160 (80), 134 (99). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3028 w, 2923 w, 1782 s, 1662 s, 1394 m, 1263 m, 1215 m, 984 m, 702 m.



Elementaranalyse berechnet für $C_{15}H_{17}O_4N$: C: 65.4 %, H: 6.2 %, N: 5.1 %, gefunden: C: 65.8 %, H: 6.6 %, N: 4.9 %. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.30-7.19 (3H, Ph), 7.17-7.10 (2H, Ph), 5.90 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.5, 5.8, 5.8$, $HC=CH_2$), 5.28 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $H_2C=CH$), 5.19 (dddd, 1H, $J = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5$, $H_2C=CH$), 4.61 (d, 2H, $J = 3.0$, $H_2C-C=O$), 4.22 (dd, 1H, $J = 9.0, 8.0$, $H_2C-O-C=O$), 4.16 (dd, 1H, $J = 9.0, 3.0$, $H_2C-O-C=O$), 4.11 (m, 1H, $H_2C-O/HC-N$), 4.07 (m, 1H, $H_2C-O/HC-N$), 4.03 (m, 1H, $H_2C-O/HC-N$), 3.26 (dd, 1H, $J = 13.3, 3.0$, $H_2C-CH-N$), 2.75 (dd, 1H, $J = 13.3, 8.8$, $H_2C-CH-N$). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 170.2 ((0), $C-CH_2$), 153.4 ((0), $C-O$), 134.9 ((0), Ph), 133.7 ((1), $CH=CH_2$), 129.4, 129.0, 127.4, ((1), Ph), 118.2 ((2), $CH_2=CH$), 72.5, 69.5, 67.2 ((2), CH_2-O), 54.8 ((1), $CH-N$), 37.7 ((2), CH_2-CH-N). $[\alpha]_D^{20}$ (DCM, $c = 1.50$) = 66.2 °.

V101 Darstellung von (4S)-4-Benzyl-3-propionyl-oxazolidin-2-on (69c)

Ansatz :

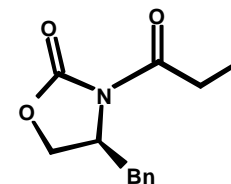
5.00 g	(28.22 mmol)	(4S)-4-Benzyl-oxazolidin-2-on (59b)
2.10 ml	(28.22 mmol)	Propionsäure (66)
12.3 ml	(28.22mmol)	BuLi
4.16 ml	(29.63 mmol)	NEt_3
3.70 ml	(29.63 mmol)	Pivalinsäurechlorid

Durchführung: analog AAV15; 30 ml THF, 150 ml Et_2O

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 4.10 g (62 %) (4S)-4-Benzyl-3-propionyl-oxazolidin-2-on (69c) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4S)-4-Benzyl-3-propionyl-oxazolidin-2-on (69c)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.28-7.23 (2H, Ph), 7.19 (m, 1H, Ph), 7.15-7.11 (2H, Ph), 4.59 (dddd, 1H, $J = 9.5, 9.0, 3.3, 3.0$, $HC-N$), 4.12 (dd, 1H, $J = 9.0, 9.0$, $H_2C-O-C=O$), 4.08 (dd, 1H, $J = 9.0, 3.3$, $H_2C-O-C=O$), 3.22 (dd, 1H, $J = 13.3, 3.0$, $H_2C-CH-N$), 2.91 (dm, 1H, $J = 7.3$, H_2C-CH_3), 2.84 (dm, 1H, $J = 7.3$, H_2C-CH_3), 2.69 (dd, 1H, $J = 13.3, 9.5$, $H_2C-CH-N$), 1.12 (t, 3H, $J = 7.3$, H_3C -). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 174.0 ((0), $C-CH_2$), 153.4 ((0), $C-O$), 135.2 ((0), Ph), 129.3, 128.8, 127.2 ((1), Ph), 66.1 ((2), CH_2-O), 55.0 ((1), $CH-N$), 37.8, 29.1 ((2), CH_2 -), 8.2 ((3), CH_3 -).



Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁸⁹⁾

V102 Darstellung von (2S)-N-Propionylbornane-10,2-sultam (74a)

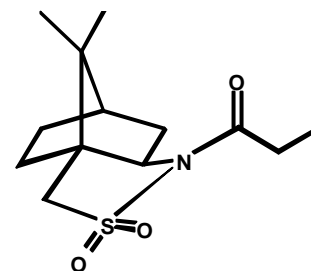
<u>Ansatz:</u>	10.00 g	(46.44 mmol)	(2S)-Bornane-10,2-sultam (62)
	3.46 ml	(46.44 mmol)	Propionsäure (66)
	23.22 ml	(46.44 mmol)	BuLi (2 mol l ⁻¹)
	6.85 ml	(48.77 mmol)	NEt ₃
	6.04 ml	(48.77 mmol)	Pivalinsäurechlorid

Durchführung: analog AAV15; 50 ml THF; 200 ml Et₂O

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 8:1) können 10.37 g (83 %) (2S)-N-Propionylbornane-10,2-sultam (**74a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2S)-N-Propionylbornane-10,2-sultam (**74a**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.82 (dd, 1H, *J* = 7.8, 5.0, HC-N), 3.46 (d, 1H, *J* = 14.0, H₂C-S), 3.39 (d, 1H, *J* = 14.0, H₂C-S), 2.76-2.64 (2H, H₂C-C=O), 2.10 (dm, 1H, *J* = 14.0, H₂C-), 2.03 (dd, 1H, *J* = 14.0, 7.8, H₂C-), 1.91-1.81 (3H, H₂C-, HC-), 1.37 (dm, 1H, *J* = 9.8, H₂C-), 1.31 (dm, 1H, *J* = 9.5, H₂C-), 1.12 (t, 3H, *J* = 7.3, H₃C-CH₂), 1.11 (s, 3H, H₃C-), 0.97 (s, 3H, H₃C-). ¹³C-



NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 172.6 ((0), C=O), 65.2 ((1), CH-N), 52.8 ((2), CH₂-S), 48.4, 47.7 ((0), Cq), 44.6 ((1), CH-), 38.4, 32.8, 28.8, 26.4 ((2), CH₂-), 20.5, 19.8, 8.3 ((3), CH₃-).

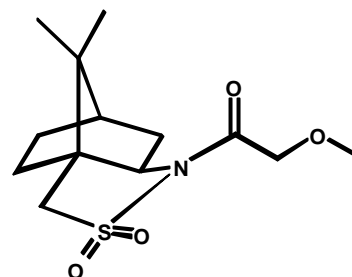
Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁹⁰⁾

V103 Darstellung von (2S)-N-(2-Methoxy-ethanoyl)-bornane-10,2-sultam (74b)

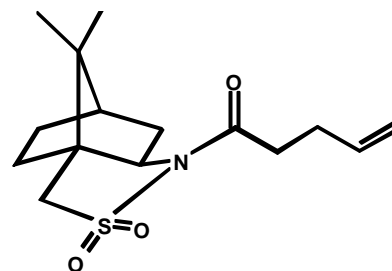
<u>Ansatz:</u>	10.17 g	(47.24 mmol)	(2S)-Bornane-10,2-sultam (62)
	3.46 ml	(47.24 mmol)	Methoxyessigsäure (70)
	18.89 ml	(47.24 mmol)	BuLi (2.5 mol l ⁻¹)
	6.85 ml	(49.60 mmol)	NEt ₃
	6.04 ml	(49.60 mmol)	Pivalinsäurechlorid

Durchführung: analog AAV15; 50 ml THF; 200 ml Et₂O

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung erhält man 13.24 g (98 %) (2S)-N-(2-Methoxy-ethanoyl)-bornane-10,2-sultam (**74b**).

Spektroskopische Daten: (2*S*)-*N*-(2-Methoxy-ethanoyl)-bornane-10,2-sultam (**74b**)GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 288 ($M^+ + 1$, 100), 260 (15), 228(35), 135 (90), 93 (40). IR (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 m,1703 s, 1330 s, 1137 s, 986 m, 537 m. **Elementaranalyse**berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{SN}$: C: 54.3 %, H: 7.4 %, N: 4.9 %, gefunden: C: 54.3 %, H: 7.5 %, N: 5.0 %.**Schmelzpunkt:** 118 °C. **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.41 (d, 1H, $J =$ 16.5, $H_2\text{C-O}$), 4.34 (d, 1H, $J = 16.5$, $H_2\text{C-O}$), 3.87 (dd, 1H, $J = 7.5$, 5.0, HC-N), 3.36 (d, 1H, $J =$ 14.1, $H_2\text{C-S}$), 3.42 (s, 3H, $H_3\text{C-O}$), 3.40 (d, 1H, $J = 14.1$, $H_2\text{C-S}$), 2.15 (dm, 1H, $J = 14.1$, $H_2\text{C-}$), 2.07 (dd, 1H, $J = 14.1$, 7.5, $H_2\text{C-}$), 1.90-1.80 (3H, $H_2\text{C-}$, HC-), 1.40 (ddm, 1H, $J =$ 18.8, 9.5, $H_2\text{C-}$), 1.30 (ddm, 1H, $J = 18.8$, 7.8, $H_2\text{C-}$), 1.10 (s, 3H, $H_3\text{C-}$), 0.93 (s, 3H, $H_3\text{C-}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 168.7 ((0), C=O), 70.9 ((2), $\text{CH}_2\text{-O}$), 64.9 ((1), CH-N), 59.5 ((3), $\text{CH}_3\text{-O}$), 52.6 ((2), $\text{CH}_2\text{-S}$), 49.2, 47.8 ((0), Cq), 44.5 ((1), CH-), 38.1, 32.7, 26.3((2), $\text{CH}_2\text{-}$), 20.7, 19.8 ((3), $\text{CH}_3\text{-}$). $[\alpha]_D^{23}$ (DCM, $c = 1.28$) = -107.8 °.**V104 Darstellung von (2*S*)-*N*-(4-Pentenoyl)-bornane-10,2-sultam (**74c**)**

<u>Ansatz:</u>	12.00 g (55.78 mmol)	(2 <i>S</i>)-Bornane-10,2-sultam (62)
	5.70 ml (55.78 mmol)	Allylessigsäure (71)
	23.20 ml (55.78 mmol)	BuLi (2.4 mol/l ¹)
	8.20 ml (58.57 mmol)	NEt_3
	7.30 ml (58.57 mmol)	Pivalinsäurechlorid

Durchführung: analog AAV15; 50 ml THF; 200 ml Et_2O Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung erhält man 15.6 g (94 %) (2*S*)-*N*-(4-Pentenoyl)-bornane-10,2-sultam (**74c**).Spektroskopische Daten: (2*S*)-*N*-(4-Pentenoyl)-bornane-10,2-sultam (**74c**) **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.80 (dddd, 1H, $J =$ 17.3, 10.3, 6.5, 6.5, HC=CH_2), 5.05 (dddd, 1H, $J = 17.3$, 1.5,1.5, 1.5, $H_2\text{C=CH}$), 4.97 (dddd, 1H, $J = 10.3$, 1.5, 1.5, 1.5, $H_2\text{C=CH}$), 3.84 (dd, 1H, $J = 7.3$, 5.5, HC-N), 3.48 (d, 1H, $J =$ 13.8, $H_2\text{C-S}$), 3.40 (d, 1H, $J = 13.8$, $H_2\text{C-S}$), 2.84

(ddm, 1H, $J = 16.8, 9.0$, H_2C-), 2.76 (ddm, 1H, $J = 16.8, 9.3$, H_2C-), 2.44-2.36 (2H, H_2C-), 2.09 (dm, 1H, $J = 14.1$, H_2C-), 2.04 (ddm, 1H, $J = 14.1, 7.8$, H_2C-), 1.92-1.81 (3H, H_2C- , $HC-$), 1.38 (dm, 1H, $J = 8.5$, H_2C-), 1.35 (dm, 1H, $J = 8.3$, H_2C-), 1.13 (s, 3H, H_3C-), 0.94 (s, 3H, H_3C-). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 171.2 ((0), $C=O$), 136.4 ((1), $CH=CH_2$), 115.7 ((2), $CH_2=CH$), 65.2 ((1), $CH-N$), 52.9 ((2), CH_2-S), 48.4, 47.7 ((0), Cq), 44.6 ((1), $CH-$), 38.5, 34.5, 32.8, 28.3, 26.4 ((2), CH_2-), 20.8, 19.9 ((3), CH_3-).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁹¹⁾

V105 Darstellung von (2S)-N-(2-Allyloxy-ethanoyl)-bornane-10,2-sultam (74d)

<u>Ansatz:</u>	3.71 g	(17.22 mmol)	(2S)-Bornane-10,2-sultam (62)
	2.00 g	(17.22 mmol)	Allyloxy-essigsäure (63c)
	7.50 ml	(17.22 mmol)	BuLi (2.3 mol l ⁻¹)
	2.54 ml	(18.08 mmol)	NEt ₃
	2.23 ml	(18.08 mmol)	Pivalinsäurechlorid

Durchführung: analog AAV15; 25 ml THF; 100 ml Et₂O

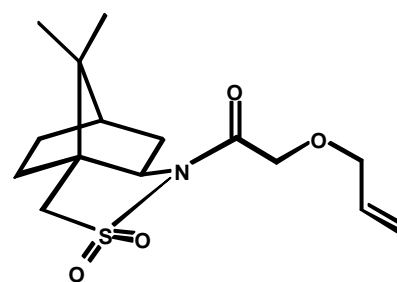
Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 4.32 g (80 %) (2S)-N-(2-Allyloxy-ethanoyl)-bornane-10,2-sultam (74d) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2S)-N-(2-Allyloxy-ethanoyl)-bornane-10,2-sultam (74d)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 314 ($M^+ + 1$, 60), 256 (20), 135 (100), 93 (40), 79 (30). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2931 s, 1719 s, 1469 s, 1332 s, 1133 s, 776 m.

Elementaranalyse berechnet für C₁₅H₂₃O₄SN: C: 57.5 %, H: 7.4 %, N: 4.5 %, gefunden: C: 57.5 %, H: 7.3 %, N: 4.5 %.

Schmelzpunkt: 52 °C. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.88 (dddd, 1H, $J = 17.1, 10.3, 5.8, 5.8$, $HC=CH_2$), 5.27 (dddd, 1H, $J = 17.1, 1.3, 1.3, 1.3$, $H_2C=CH$), 5.18 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.3, 1.3, 1.3$, $H_2C=CH$), 4.46 (d, 1H, $J = 16.5$, $H_2C-C=O$), 4.38 (d, 1H, $J = 16.5$, $H_2C-C=O$), 4.09 (dddd, 1H, $J = 12.5, 5.8, 1.3, 1.3$, $H_2C-CH=CH_2$), 4.03 (dddd, 1H, $J = 12.5, 5.8, 1.3, 1.3$, $H_2C-CH=CH_2$), 3.85 (dd, 1H, $J = 7.8, 5.0$, $HC-N$), 3.44 (d, 1H, $J = 13.8$, H_2C-S), 3.38 (d, 1H, $J = 13.8$, H_2C-S), 2.14 (ddm, 1H, $J = 14.1, 5.0$, H_2C-), 2.05 (dd, 1H, $J = 14.1, 8.0$, H_2C-), 1.92-1.80 (3H, H_2C- , $HC-$), 1.39 (dm,



1H, $J = 10.0$, H_2C-), 1.31 (dm, 1H, $J = 10.0$, H_2C-), 1.09 (s, 3H, H_3C-), 0.93 (s, 3H, H_3C-). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 168.9 ((0), C=O), 133.6 ((1), $CH=CH_2$), 118.2 ((2), $CH_2=CH$), 72.5, 68.3 ((2), CH_2-O), 64.9 ((1), CH-N), 52.6 ((2), CH_2-S), 49.2, 47.4 ((0), Cq), 44.5 ((1), CH-), 38.1, 32.7, 26.3 ((2), CH_2-), 20.6, 19.8 ((3), CH_3-). $[a]_D^{20}$ (DCM, $c = 1.55$) = -115.0 °.

V106 Darstellung von (2S)-N-((E)-2-Butenoyl)-bornane-10,2-sultam (74h) und (2S)-N-(3-Butenoyl)-bornane-10,2-sultam (74e)

Ansatz:

10.00 g	(46.44 mmol)	(2S)-Bornane-10,2-sultam (62)
3.95 ml	(46.44 mmol)	Vinyllessigsäure (72)
21.12 ml	(46.44 mmol)	BuLi (2.2 mol l ⁻¹)
6.86 ml	(48.77 mmol)	NEt ₃
6.04 ml	(48.77 mmol)	Pivalinsäurechlorid

Durchführung: analog AAV15; 50 ml THF; 200 ml Et₂O

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 8.4 g (64 %) einer Mischung von (2S)-N-((E)-2-Butenoyl)-bornane-10,2-sultam (74h) und (2S)-N-(3-Butenoyl)-bornane-10,2-sultam (74e) (74h:74e = 2.2:1) isoliert werden.

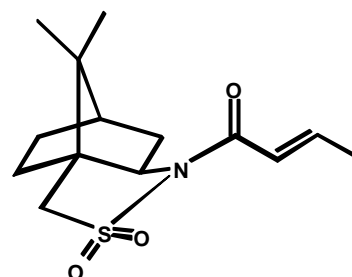
Spektroskopische Daten: (2S)-N-((E)-2-Butenoyl)-bornane-10,2-sultam (74h)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 283 (M^+ , 20), 242 (40), 176 (35), 135 (100), 91 (55). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2963 s, 1676 s, 1442 s, 1325 s, 1221 s, 1137 s, 759 m.

Elementaranalyse berechnet für C₁₄H₂₁O₃SN: C: 59.3 %, H: 7.5 %, N: 4.9 %, gefunden: C: 59.1 %, H: 7.5 %, N: 4.9 %.

Schmelzpunkt: 173 °C. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]

= 7.06 (dq, 1H, $J = 14.0$, 6.8, $HC-CH_3$), 6.55 (d, 1H, $J = 14.0$, $HC-C=O$), 3.89 (dd, 1H, $J = 7.3$, 5.5, $HC-N$), 3.48 (d, 1H, $J = 14.0$, H_2C-S), 3.40 (d, 1H, $J = 14.0$, H_2C-S), 2.14-2.02 (2H, H_2C-), 1.90 (d, 3H, $J = 6.8$, H_3C-CH), 1.89-1.82 (3H, H_2C- , $HC-$), 1.39 (ddm, 1H, $J = 18.5$, 9.7, H_2C-), 1.34 (ddm, 1H, $J = 18.5$, 9.7, H_2C-), 1.14 (s, 3H, H_3C-), 0.94 (s, 3H, H_3C-). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 164.0 ((0), C=O), 146.0 ((1), $CH-C=O$), 122.3 ((1), $CH-CH_3$), 65.1 ((1), CH-N), 53.1 ((2), CH_2-S), 48.4, 47.7 ((0), Cq), 44.7 ((1), CH-), 38.5, 32.8,



26.5 ((2), CH₂-), 20.8, 19.8, 18.3 ((3), CH₃-). $[\alpha]_D^{20}$ (DCM, c = 1.55) = -105.3 °.

V107 Darstellung von (2S)-N-[3-(Methoxycarbonyl)-propionyl]-bornane-10,2-sultam (74f)

Ansatz:

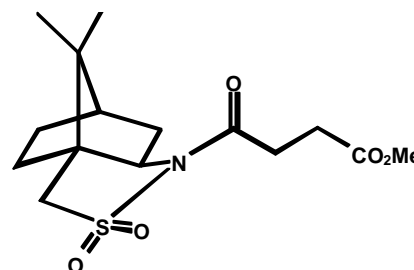
3.81 g	(17.68 mmol)	(2S)-Bornane-10,2-sultam (62)
2.00 g	(17.68 mmol)	Bernsteinsäuremonomethylester (73)
7.07 ml	(17.68 mmol)	BuLi (2.5 mol l ⁻¹)
2.61 ml	(18.56 mmol)	NEt ₃
2.29 ml	(18.56 mmol)	Pivalinsäurechlorid

Durchführung: analog AAV15; 20 ml THF; 90 ml Et₂O

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 3.74 g (64 %) (2S)-N-[3-(Methoxycarbonyl)-propionyl]-bornane-10,2-sultam (**74f**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2S)-N-[3-(Methoxycarbonyl)-propionyl]-bornane-10,2-sultam (**74f**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.82 (dd, 1H, *J* = 7.8, 4.8, HC-N), 3.63 (s, 3H, H₃C-O), 3.47 (d, 1H, *J* = 13.8, H₂C-S), 3.40 (d, 1H, *J* = 13.8, H₂C-S), 3.02 (ddm, 1H, *J* = 17.3, 5.8, H₂C-), 2.96 (ddm, 1H, *J* = 17.3, 6.3, H₂C-), 2.67 (ddm, 1H, *J* = 17.0, 4.8, H₂C-), 2.58 (ddm, 1H, *J* = 17.0, 6.5, H₂C-), 2.10 (dm, 1H, *J* = 14.8, H₂C-), 2.00 (dd, 1H, *J* =



14.8, 7.8, H₂C-), 1.92-1.80 (3H, H₂C-, HC-), 1.37 (dm, 1H, *J* = 8.5, H₂C-), 1.29 (dm, 1H, *J* = 7.8, H₂C-), 1.13 (s, 3H, H₃C-), 0.93 (s, 3H, H₃C-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 172.4, 170.2 ((0), C=O), 65.1 ((1), CH-N), 52.7 ((2), CH₂-S), 51.8 ((3), CH₃-O), 48.5, 47.7 ((0), Cq), 44.5 ((1), CH-), 38.2, 32.7, 30.2, 28.2, 26.3 ((2), CH₂-), 20.7, 19.8 ((3), CH₃-).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁹²⁾

V108 Darstellung von (2S)-N-[3-(Allyloxy)-propionyl]-bornane-10,2-sultam (74g)

Ansatz:

10.0 g	(46.5 mmol)	(2S)-Bornane-10,2-sultam (62)
6.04 g	(46.5 mmol)	3-Allyloxy-propionsäure (64d)

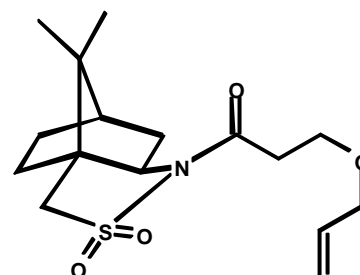
18.6 ml	(46.5 mmol)	BuLi (2.5 mol l ⁻¹)
6.8 ml	(48.8 mmol)	NEt ₃
6.0 ml	(48.8 mmol)	Pivalinsäurechlorid

Durchführung: analog AAV15; 20 ml THF; 100 ml Et₂O

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 10.62 g (70 %) (2*S*)-N-[3-(Allyloxy)-propionyl]-bornane-10,2-sultam (**74g**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2*S*)-N-[3-(Allyloxy)-propionyl]-bornane-10,2-sultam (**74g**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 328 (M⁺+1, 100), 270 (50), 135 (65), 55 (60). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2961 s, 1697 s, 1332 s, 1166 s, 775 m. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₆H₂₅O₄SN: C: 58.7 %, H: 7.7 %, N: 4.3 %, gefunden: C: 58.5 %, H: 7.5 %, N: 4.2 %. **Schmelzpunkt:** 173 °C. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.82 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 10.5, 5.8, 5.8, HC=CH₂), 5.21 (ddm, 1H, *J* = 17.3, 1.5, H₂C=CH), 5.11 (ddm, 1H, *J* = 10.5, 1.5, H₂C=CH), 3.95-3.91 (2H, H₂C-O), 3.82 (dd, 1H, *J* = 7.7, 5.0, HC-N), 3.76-3.68 (2H, H₂C-O), 3.45 (d, 1H, *J* = 14.0, H₂C-S), 3.38 (d, 1H, *J* = 14.0, H₂C-S), 3.00 (ddd, 1H, *J* = 16.5, 6.5, 6.5, H₂C-C=O), 2.89 (ddd, 1H, *J* = 16.5, 6.5, 6.5, H₂C-C=O), 2.09 (m, 1H, H₂C-), 2.01 (dd, 1H, *J* = 13.8, 7.7, H₂C-), 1.92-1.77 (3H, H₂C-, HC-), 1.41-1.26 (2H, H₂C-), 1.10 (s, 3H, H₃C-), 0.92 (s, 3H, H₃C-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 169.6 ((0), C=O), 134.5 ((1), CH=CH₂), 116.8 ((2), CH₂=CH), 71.7 ((2), CH₂-O), 65.0 ((1), CH-N), 64.8 ((2), CH₂-O), 52.8 ((2), CH₂-S), 48.3, 47.6 ((0), C_q), 44.5 ((1), CH-), 38.3, 35.9, 32.7, 26.3 ((2), CH₂-), 20.7, 19.8 ((3), CH₃-). $[\alpha]_D^{20}$ (DCM, c = 1.30) = -84.6 °.



V109 versuchte Darstellung von (4*S*)-3-((2*S*)-2-Allyl-2-Allyloxy-2-phenyl-ethanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (**75a**)

Ansatz:

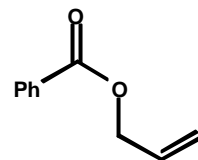
1.80 g	(5.93 mmol)	(4 <i>S</i>)-3-((2 <i>R/S</i>)-2-Allyloxy-2-phenyl-ethanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (68a)
8.91 ml	(8.91 mmol)	NaHMDS
2.71 ml	(29.67 mmol)	Allyliodid

Durchführung: analog AAV16; 80 ml THF

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) kann kein Produkt, aber 0.50 g (47 %) Benzoessäureallylester (**53**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: Benzoessäureallylester (**53**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.07-8.03 (2H, Ph), 7.55 (m, 1H, Ph), 7.45-7.40 (2H, Ph), 6.03 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 10.5, 5.8, 5.5, HC=CH₂), 5.40 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.27 (dddd, 1H, *J* = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 4.84 (dddd, 1H, *J* = 19.8, 5.8, 1.5, 1.5, H₂C-O), 4.79 (dddd, 1H, *J* = 19.8, 5.5, 1.5, 1.5, H₂C-O). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 166.2 ((0), C=O), 133.0, 132.2 ((1), Ph/CH=CH₂), 130.1 ((0), Ph), 129.6, 128.3 ((1), Ph), 118.2 ((2), CH₂=CH), 65.2 ((2), CH₂-O).



Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁹³⁾

V110 Darstellung von (4*S*)-3-((2*R*)-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-enoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (**75b**)

Ansatz:

2.00 g	(8.29 mmol)	(4 <i>S</i>)-3-((2 <i>R/S</i>)-2-Allyloxy-propanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (68b) (dr = 1:1)
12.43 ml	(12.43 mmol)	NaHMDS
3.79 ml	(41.44 mmol)	Allyliodid

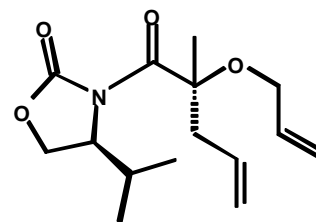
Durchführung: analog AAV16; 80 ml THF

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 451 mg (21 %) (4*S*)-3-((2*R*)-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-enoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (**75b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4*S*)-3-((2*R*)-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-enoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (**75b**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 282 (M⁺+1, 60), 240 (20), 224 (100), 170 (30), 125 (50), 95 (20). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2966 m, 2935 w, 1789 s, 1693 s, 1369 m, 1195 m, 923 w.

Elementaranalyse berechnet für C₁₅H₂₃O₄N: C: 64.0 %, H: 8.2 %, N: 27.8 %



N: 5.0 %, gefunden: C: 64.0 %, H: 8.3 %, N: 4.7 %. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.87 (1H, *J* = 17.3, 10.5, 5.5, 5.0, HC=CH₂), 5.73 (1H, *J* = 17.3, 10.0, 7.0, 7.0, HC=CH₂), 5.24 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.09 (dm, 1H, *J* = 17.3, H₂C=CH), 5.08 (dm, 1H, *J* = 10.5, H₂C=CH), 5.05 (dm, 1H, *J* = 10.0, H₂C=CH), 4.38 (ddd, 1H, *J* = 8.0, 4.0, 3.3, HC-N), 4.20 (dd, 1H, *J* = 9.0, 8.0, H₂C-O-C=O), 4.13 (dd, 1H, *J* = 9.0, 3.3, H₂C-O-C=O), 3.98 (ddm, 1H, *J* = 12.3, 5.5, H₂C-O-C), 3.87 (ddm, 1H, *J* = 12.3, 5.0, H₂C-O-C), 2.73 (ddm, 1H, *J* = 14.0, 7.5, H₂C-C), 2.27 (ddm, 1H, *J* = 14.0, 7.0, H₂C-C), 2.27 (qqd, 1H, *J* = 7.0, 7.0, 4.0, HC(CH₃)₂), 1.53 (s, 3H, H₃C-C), 0.87 (d, 3H, *J* = 7.0, H₃C-), 0.80 (d, 3H, *J* = 7.0, H₃C-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 174.4 ((0), C-C-CH₃), 152.1 ((0), C-O), 134.6, 132.8 ((1), CH=CH₂), 118.6, 116.3 ((2), CH₂=CH), 82.8 ((0), C-CH₃), 65.2, 63.3 ((2), CH₂-O), 60.4 ((1), CH-N), 40.8 ((2), CH₂-C), 28.6 ((1), CH(CH₃)₂), 20.7, 18.0, 14.8 ((3), CH₃-). [α]_D²⁰ (DCM, c = 1.55) = 65.2 °.

V111 Darstellung von (4*S*)-3-((2*R*)-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-enoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (76a)

Ansatz A: 0.50 g (1.73 mmol) (4*S*)-3-((2*S*/*R*)-2-Allyloxy-propanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**69a**) (dr = 1:1)
 3.46 ml (3.46 mmol) NaHMDS
 0.79 ml (8.64 mmol) Allyliodid

Durchführung: analog AAV16; 50 ml THF

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 157 mg (28 %) (4*S*)-3-((2*R*)-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-enoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**76a**) isoliert werden.

Ansatz B: 1.18 g (4.09 mmol) (4*S*)-3-((2*R*)-2-Allyloxy-propanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**69a**)
 4.10 ml (8.16 mmol) NaHMDS
 1.87 ml (20.45 mmol) Allyliodid

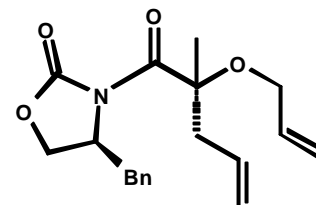
Durchführung: analog AAV16; 50 ml THF

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 447 mg (35 %) (4*S*)-3-((2*R*)-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-enoyl)-4-benzyl-

oxazolidin-2-on (**76a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4*S*)-3-((2*R*)-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-enoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**76a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 329 (M^+ , <5), 288 (20), 270 (100), 218 (90), 157 (50), 129 (30), 91 (50). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3079 w, 2964 w, 2914 w, 1790 s, 1692 s, 1348 m, 1256 m, 1182 m, 1105 m, 1004 m, 917 m, 734 m. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$: C: 69.3 %, H: 7.0 %, N: 4.3 %, gefunden: C: 69.0



%, H: 7.3 %, N: 4.1 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.27- 7.15 (5H, Ph), 5.85 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.3, 5.5, 5.5$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.72 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.0, 7.5, 7.5$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.22 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.09 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.08 (dddd, 1H, $J = 10.5, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.04 (dddd, 1H, $J = 10.0, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.57 (dddd, 1H, $J = 10.0, 7.0, 3.5, 3.5$, HC-N), 4.07 (dd, 1H, $J = 9.0, 7.0$, $\text{H}_2\text{C-O-C=O}$), 4.03 (dd, 1H, $J = 9.0, 3.3$, $\text{H}_2\text{C-O-C=O}$), 3.98 (dddd, 1H, $J = 12.3, 5.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C-O-C}$), 3.84 (dddd, 1H, $J = 12.3, 5.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C-O-C}$), 3.23 (dd, 1H, $J = 13.0, 3.5$, $\text{H}_2\text{C-CH-N}$), 3.03 (dd, 1H, $J = 14.0, 7.5$, $\text{H}_2\text{C-C-O}$), 2.71 (dd, 1H, $J = 14.0, 7.0$, $\text{H}_2\text{C-C-O}$), 2.66 (dd, 1H, $J = 13.0, 10.0$, $\text{H}_2\text{C-CH-N}$), 1.52 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-C}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 174.5 ((0), C-C-CH_3), 151.4 ((0), C-O), 135.4 ((0), Ph), 134.6, 132.7 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 129.3, 128.8, 127.2 ((1), Ph), 118.7, 116.5 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 82.7 ((0), C-CH_3), 66.1, 65.4 ((2), $\text{CH}_2\text{-O}$), 57.5 ((1), CH-N), 40.5, 37.8 ((2), $\text{CH}_2\text{-C}$), 20.8 ((3), CH_3 -). $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (DCM, $c = 1.13$) = 38.4 °.

V112 Darstellung von (4*S*)-3-((2*R*)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (**75c**)

Ansatz :

0.50 g	(2.20 mmol)	(4 <i>S</i>)-3-(2-Allyloxy-ethanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (68c)
2.42 ml	(2.42 mmol)	NaHMDS
0.40 ml	(4.40 mmol)	Allyliodid

Durchführung: analog AAV16; 30 ml THF, 2 *equ.* Allyliodid

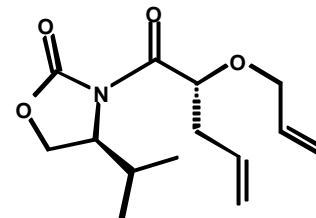
Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 3:1) können
182 mg (29 %) (4*S*)-3-((2*R*)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-4-isopropyl-

oxazolidin-2-on (**75c**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4*S*)-3-((2*R*)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (**75c**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 268 ($M^+ + 1$, 100), 210 (60), 130 (30), 111 (50), 81 (60), 69 (65), 55 (60). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2966 m, 2931 m, 1778 s, 1712 s, 1390 s, 1207 s, 1107 s, 935 m.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$: C: 62.9 %, H: 7.9 %, N: 5.2 %, gefunden: C: 62.7 %, H: 7.9 %, N: 5.1 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400



MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.90-5.78 (2H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.21 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.11 (dddd, 1H, $J = 10.0, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.07 (dddd, 1H, $J = 17.0, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.06 (dd, 1H, $J = 7.0, 4.3$, $\text{HC}-\text{C}=\text{O}$), 5.03 (dm, 1H, $J = 10.8$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.44 (ddd, 1H, $J = 8.5, 3.5, 3.5$, $\text{HC}-\text{N}$), 4.27 (dd, 1H, $J = 9.0, 8.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 4.18 (dd, 1H, $J = 9.0, 3.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 4.02 (dddd, 1H, $J = 12.5, 5.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}$), 3.85 (dddd, 1H, $J = 12.5, 5.8, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}$), 2.56 (ddm, 1H, $J = 14.3, 3.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{O}$), 2.43 (ddm, 1H, $J = 14.3, 7.0$, $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{O}$), 2.24 (qqd, 1H, $J = 7.0, 7.0, 3.5$, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$), 0.85 (d, 3H, $J = 7.0$, $\text{H}_3\text{C}-$), 0.80 (d, 3H, $J = 7.0$, $\text{H}_3\text{C}-$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.2 ((O), $\text{C}-\text{CH}$), 153.6 ((O), $\text{C}-\text{O}$), 134.1, 132.9 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 118.0, 117.5 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 76.6 ((1), $\text{CH}-\text{O}$), 71.3, 63.9 ((2), CH_2-O), 58.1 ((1), $\text{CH}-\text{N}$), 37.3 ((2), $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}$), 28.3 ((1), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.8, 14.7 ((3), CH_3-). $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (DCM, $c = 1.60$) = 104.7 °.

V113 Darstellung von (4*S*)-3-((2*R*)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**76b**)

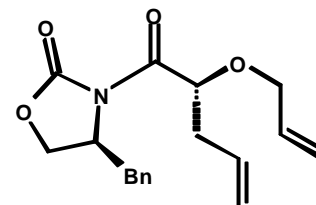
Ansatz : 1.00 g (3.63 mmol) (4*S*)-3-(2-Allyloxy-ethanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**69b**)
 2.72 ml (5.45 mmol) NaHMDS
 1.66 ml (18.16 mmol) Allyliodid

Durchführung: analog AAV16; 50 ml THF

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 713 mg (62 %) (4*S*)-3-((2*R*)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**76b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4*S*)-3-((2*R*)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on
(76b)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.28-7.23 (2H, Ph), 7.20 (m, 1H, Ph), 7.16-7.12 (2H, Ph), 5.91-5.80 (2H, HC=CH₂), 5.23 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.11 (dddd, 1H, *J* = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.08 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.05 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.04 (dd, 1H, *J* = 7.0, 4.8, HC-O), 4.66 (dddd, 1H, *J* = 10.0, 8.0, 3.5, 3.0, HC-N), 4.19 (dd, 1H, *J* = 9.0, 8.0, H₂C-O-C=O), 4.13 (dd, 1H, *J* = 9.0, 3.5, H₂C-O-C=O), 4.04 (dddd, 1H, *J* = 12.3, 5.5, 1.5, 1.5, H₂C-O-CH), 3.88 (dddd, 1H, *J* = 12.3, 5.8, 1.5, 1.5, H₂C-O-CH), 3.22 (dd, 1H, *J* = 13.3, 3.0, H₂C-CH-N), 2.63 (dd, 1H, *J* = 13.3, 10.0, H₂C-CH-N), 2.55 (ddm, 1H, *J* = 14.3, 4.8, H₂C-CH-O), 2.46 (ddm, 1H, *J* = 14.3, 7.0, H₂C-CH-O). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 172.2 ((0), C-CH), 153.0 ((0), C-O), 134.9 ((0), Ph), 134.1, 132.9 ((1), CH=CH₂), 129.3, 128.9, 127.4 ((1), Ph), 118.1, 177.6 ((2), CH₂=CH), 76.7 ((1), CH-O), 71.4, 66.8 ((2), CH₂-O), 55.0 ((1), CH-N), 38.0, 37.2 ((2), CH₂-CH-O, CH₂-CH-N).



**V114 Darstellung von (4*S*)-4-Benzyl-3-((2*R*)-2-methyl-pent-4-enoyl)-oxazolidin-2-on
(76c)**

Ansatz:

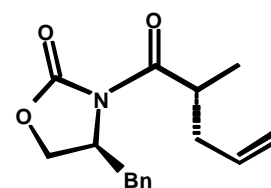
3.00 g	(12.86 mmol)	(4 <i>S</i>)-4-Benzyl-3-propionyl-oxazolidin-2-on (69c)
9.65 ml	(19.29 mmol)	NaHMDS
4.70 ml	(51.44 mmol)	Allyliodid

Durchführung: analog AAV16; 50 ml THF

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 2.27 g (65 %) (4*S*)-4-Benzyl-3-((2*R*)-2-methyl-pent-4-enoyl)-oxazolidin-2-on (76c) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4*S*)-4-Benzyl-3-((2*R*)-2-methyl-pent-4-enoyl)-oxazolidin-2-on
(76c)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.23-7.07 (5H, Ph), 5.70 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 10.3, 7.0, 7.0, CH=CH₂), 4.98 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, CH₂=CH), 4.94 (dm, 1H, *J* = 10.3, CH₂=CH), 4.56 (dddd, 1H, *J* = 9.5, 9.0, 3.3, 3.3, HC-N), 4.06 (dd, 1H, *J* = 9.0, 9.0, H₂C-O-



C=O), 4.02 (dd, 1H, $J = 9.0, 3.3$, $H_2C-O-C=O$), 3.74 (ddm, 1H, $J = 7.0, 7.0$, $HC-C=O$), 3.16 (dd, 1H, $J = 13.3, 3.3$, $H_2C-CH-N$), 2.58 (dd, 1H, $J = 13.3, 9.5$, $H_2C-CH-N$), 2.40 (dddm, 1H, $J = 14.0, 7.0, 7.0$, $H_2C-CH=CH_2$), 2.12 (dddm, 1H, $J = 14.0, 7.0, 7.0$, $H_2C-CH=CH_2$), 1.06 (d, 3H, $J = 7.0$, H_3C -). $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 176.4 ((0), C- CH_2), 153.0 ((0), C-O), 135.2 ((0), Ph), 135.2 ((1), $CH=CH_2$), 129.3, 128.8, 127.2 ((1), Ph), 117.1 ((2), $CH_2=CH$), 65.9 ((2), CH_2-O), 55.3 ((1), CH-N), 38.0, 37.9 ((2), CH_2 -), 37.0 ((1), CH- CH_3), 16.3 ((3), CH_3 -).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁹⁴⁾

V115 Darstellung von (4S)-4-Benzyl-3-((2R)-2-methyl-3-phenyl-propanoyl)-oxazolidin-2-on (76d)

Ansatz:

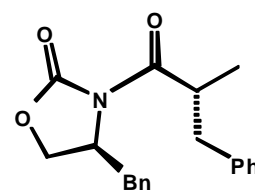
0.50 g	(2.14 mmol)	(4S)-4-Benzyl-3-propionyl-oxazolidin-2-on (69c)
1.60 ml	(3.21 mmol)	NaHMDS
1.30 ml	(10.70 mmol)	Br CH_2 Ph

Durchführung: analog AAV16; 35 ml THF

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 378 mg (55 %) (4S)-4-Benzyl-3-((2R)-2-methyl-3-phenyl-propanoyl)-oxazolidin-2-on (**76d**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4S)-4-Benzyl-3-((2R)-2-methyl-3-phenyl-propanoyl)-oxazolidin-2-on (**76d**)

^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.23-7.11 (8H, Ph), 6.99-6.95 (2H, Ph), 4.58 (dddd, 1H, $J = 9.5, 9.3, 3.3, 3.3$, HC-N), 4.11-4.04 (2H, HC- CH_3 , $H_2C-O-C=O$), 4.02 (dd, 1H, $J = 9.0, 3.0$, $H_2C-O-C=O$), 3.07 (dd, 1H, $J = 13.3, 7.3$, H_2C-Ph), 2.99 (dd, 1H, $J = 13.5, 3.3$, $H_2C-CH-N$), 2.60 (dd, 1H, $J = 13.3, 7.8$, H_2C-Ph), 2.48 (dd, 1H, $J = 13.5, 9.3$, $H_2C-CH-N$), 1.11 (d, 3H, $J = 6.8$, H_3C -). $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 176.5 ((0), C- CH_2), 153.0 ((0), C-O), 139.1, 135.1 ((0), Ph), 129.3, 129.3, 128.8, 128.3, 127.2, 126.4 ((1), Ph), 65.8 ((2), CH_2-O), 55.0 ((1), CH-N), 39.8 ((2), CH_2 -), 39.5 ((1), CH- CH_3), 37.6 ((2), CH_2 -), 16.7 ((3), CH_3 -).



Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁹⁵⁾

V116 Darstellung von (2S)-N-((2S)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (77a)

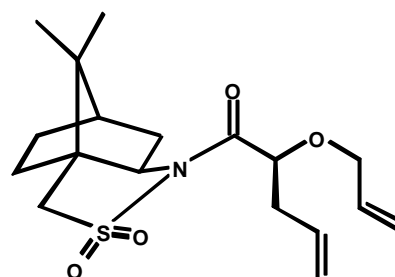
Ansatz : 6.00 g (19.14 mmol) (2S)-N-(2-Allyloxy-ethanoyl)-bornane-10,2-sultam (**74d**)
 14.36 ml (28.72 mmol) NaHMDS
 8.75 ml (95.72 mmol) Allyliodid

Durchführung: analog AAV16; 150 ml THF

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 4.25 g (63 %) (2S)-N-((2S)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2S)-N-((2S)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 354 ($M^+ + 1$, 35), 248 (5), 135 (30), 111 (100), 93 (40), 67 (50), 55 (55). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2941 m, 1695 s, 1330 s, 1273 m, 1138 s, 1062 m, 914 m, 545 s. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{SN}$: C: 61.2 %, H: 7.7 %, N: 4.0 %, gefunden: C: 61.1 %, H: 7.7 %, N: 3.9 %. **Schmelzpunkt**: 93 °C. **^1H -NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.91-5.79 (2H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.27 (dddd, 1H, $J = 17.1, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.15 (dm, 1H, $J = 10.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.08 (dm, 1H, $J = 17.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.04 (dm, 1H, $J = 10.1$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.61 (dd, 1H, $J = 7.0, 5.0$, HC-O), 4.07 (dddd, 1H, $J = 12.8, 5.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C-O}$), 3.91 (dd, 1H, $J = 7.8, 5.0$, HC-N), 3.87 (dddd, 1H, $J = 12.8, 6.0, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C-O}$), 3.47 (d, 1H, $J = 13.8$, $\text{H}_2\text{C-S}$), 3.41 (d, 1H, $J = 13.8$, $\text{H}_2\text{C-S}$), 2.57 (ddm, 1H, $J = 13.8, 5.0$, $\text{H}_2\text{C-}$), 2.50 (ddm, 1H, $J = 13.8, 7.0$, $\text{H}_2\text{C-}$), 2.05 (dd, 1H, $J = 14.1, 7.8$, $\text{H}_2\text{C-}$), 1.95 (dm, 1H, $J = 14.1$, $\text{H}_2\text{C-}$), 1.90-1.81 (3H, $\text{H}_2\text{C-}$, HC-), 1.40 (m, 1H, $\text{H}_2\text{C-}$), 1.33 (m, 1H, $\text{H}_2\text{C-}$), 1.11 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-}$), 0.94 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-}$). **^{13}C -NMR** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.1 ((0), $\text{C}=\text{O}$), 133.9, 132.9 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 118.0, 117.7 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 77.6 ((1), CH-O), 71.1 ((2), $\text{CH}_2\text{-O}$), 65.0 ((1), CH-N), 53.1 ((2), $\text{CH}_2\text{-S}$), 48.6, 47.8 ((0), Cq), 44.5 ((1), CH-), 38.2, 38.1, 32.8, 26.4 ((2), $\text{CH}_2\text{-}$), 20.7, 19.8 ((3), $\text{CH}_3\text{-}$). $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (DCM, $c = 1.55$) = -96.6 °.



V117 Darstellung von (2S)-N-((2S)-2-Allyloxy-3-ethoxycarbonyl-propanoyl)-bornane-10,2-sultam (77b)

Ansatz: 3.00 g (9.572 mmol) (2S)-N-(2-Allyloxy-ethanoyl)-bornane-10,2-sultam (**74d**)
 7.18 ml (14.36 mmol) NaHMDS
 5.307 ml (47.86 mmol) BrCH₂COOEt

Durchführung: analog AAV16; 50 ml THF

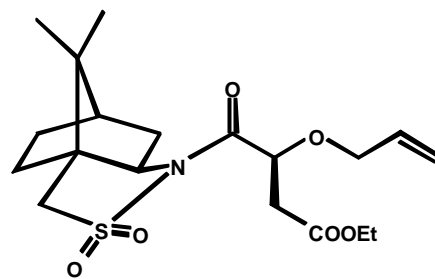
Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 2.445 g (64 %) (2S)-N-((2S)-2-Allyloxy-3-ethoxycarbonyl-propanoyl)-bornane-10,2-sultam (**77b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2S)-N-((2S)-2-Allyloxy-3-ethoxycarbonyl-propanoyl)-bornane-10,2-sultam (**77b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 401 (M⁺+1, 80), 399 (100), 390 (100), 354 (85), 296 (100). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2961 m, 1744 s, 1708 s, 1337 m, 1135 m, 538 m. **Elementaranalyse** berechnet C₁₉H₂₉NO₆S: C: 57.1 %, H: 7.3 %, N: 3.5 %, gefunden: C: 57.2 %, H: 7.4 %, N: 3.7. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.86

(dddd, 1H, J = 17.1, 10.7, 6.0, 6.0, HC=CH₂), 5.25 (dd, 1H, J = 17.1, 1.5, H₂C=CH), 5.15 (d, 1H, J = 10.6, 1.5, H₂C=CH), 4.88 (1H, dd, J = 8.2, 4.0, HC-O), 4.17-4.07 (4H, H₂C-O), 3.92 (1H, dd, J = 6.2, 6.0, HC-N), 3.47 (d, 1H, J = 14.0, H₂C-S), 3.42 (d, 1H, J = 13.7, H₂C-S), 2.79 (1H, dd, J = 15.7, 4.0, H₂C-), 2.72 (1H, dd, J = 15.7, 8.1, H₂C-), 2.11-2.00 (2H, H₂C-), 1.93-1.80 (3H, H₂C-, HC-), 1.27-1.20 (5H, H₂C-, H₃C-CH₂), 1.09 (s, 3H, H₃C-), 0.93 (s, 3H, H₃C-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 170.8 ((0), C=O), 169.3 ((0), C=O), 133.6 ((1), CH=CH₂), 118.1 ((2), CH₂=CH), 74.9 ((1), CH-O), 71.7 ((2), CH₂-O), 65.0 ((1), CH-N), 60.8 ((2), CH₂-O), 53.0 ((2), CH₂-S), 48.9, 47.8 ((0), Cq), 44.4 ((1), CH-), 38.4, 34.1, 32.7, 26.4 ((2), CH₂-), 20.5, 19.8 ((3), CH₃-), 14.1 ((3), CH₃-CH₂). $[\alpha]_D^{20}$ (DCM, c = 1.40) = -62.6

°.



V118 versuchte Darstellung von (2S)-N-((2S)-2-Allyloxy-3-phenyl-propanoyl)-bornane-10,2-sultam (77c)

Ansatz: 3.00 g (9.572 mmol) (2S)-N-(2-Allyloxy-ethanoyl)-bornane-10,2-sultam (**74d**)
 7.18 ml (14.36 mmol) NaHMDS
 5.307 ml (47.86 mmol) BrCH₂Ph

Durchführung: analog AAV16; 50 ml THF

Aufarbeitung: DC-Kontrolle zeigt keinen Umsatz

V119 Darstellung von (2S)-N-((2S)-2-Methyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (77d)

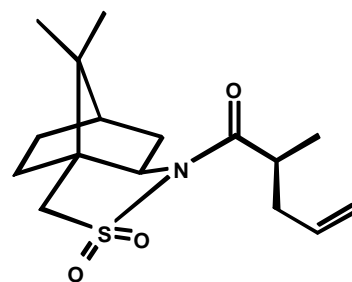
Ansatz: 2.00 g (7.397 mmol) (2S)-N-Propionylbornane-10,2-sultam (**74a**)
 5.55 ml (11.096 mmol) NaHMDS
 2.706 ml (29.589 mmol) Allyliodid

Durchführung: analog AAV16; 50 ml THF

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 1.22 g (53 %) (2S)-N-((2S)-2-Methyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77d**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2S)-N-((2S)-2-Methyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77d**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.74 (dddd, 1H, *J* = 17.0, 10.0, 7.5, 6.3, HC=CH₂), 5.04 (dddd, 1H, *J* = 17.0, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 4.96 (dddd, 1H, *J* = 10.0, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 3.85 (dd, 1H, *J* = 7.3, 5.3, HC-N), 3.47 (d, 1H, *J* = 13.8, H₂C-S), 3.40 (d, 1H, *J* = 13.8, H₂C-S), 3.19 (dqm, 1H, *J* = 7.5, 6.5, HC-CH₃), 2.41 (dddm, 1H, *J* = 13.8, 7.5, 6.3, H₂C-CH-CH₃), 2.21 (dddm, 1H, *J* = 13.8, 7.5, 6.3, H₂C-CH-CH₃), 2.04-1.98 (2H, H₂C-), 1.92-1.79 (3H, H₂C-, HC-), 1.38 (dm, 1H, *J* = 9.0, H₂C-), 1.30 (dm, 1H, *J* = 9.0, H₂C-), 1.14 (s, 3H, *J* = 6.5, H₃C-), 1.13 (s, 3H, H₃C-), 0.94 (s, 3H, H₃C-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 175.7 ((0), C=O), 135.0 ((1), CH=CH₂), 117.2 ((2), CH₂=CH), 65.3 ((1), CH-N), 53.2 ((2), CH₂-S), 48.2, 47.7 ((0), Cq), 44.6 ((1), CH-), 39.4 ((2), CH₂-), 39.3 ((1), CH-CH₃), 38.5, 32.9, 26.4 ((2), CH₂-), 20.8, 19.9, 16.1 ((3), CH₃-).



Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁹⁶⁾

V120 Darstellung von (2*S*)-N-((2*S*)-2-Ethoxycarbonylmethyl-propanoyl)-bornane-10,2-sultam (77e)

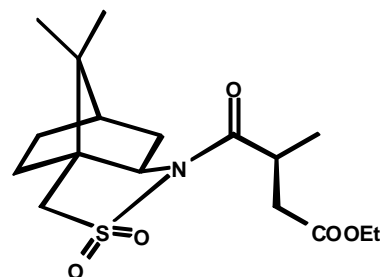
Ansatz: 2.00 g (7.397 mmol) (2*S*)-N-Propionylbornane-10,2-sultam (74a)
5.55 ml (11.096 mmol) NaHMDS
3.281 ml (29.589 mmol) BrCH₂COOEt

Durchführung: analog AAV16; 50 ml THF

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 1.35 g (51 %) (2*S*)-N-((2*S*)-2-Ethoxycarbonylmethyl-propanoyl)-bornane-10,2-sultam (77e) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2*S*)-N-((2*S*)-2-Ethoxycarbonylmethyl-propanoyl)-bornane-10,2-sultam (77e)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 358 (*M*⁺+1, <5), 312 (10), 143 (100), 115 (80), 87 (20). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2986 s, 2941 s, 1736 s, 1681 s, 1335 s, 1189 s, 1067 s, 771 s, 533 s. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₇H₂₇O₅SN: C: 57.1 %, H: 7.6 %, N: 3.9 %, gefunden: C: 57.0 %, H: 7.7 %, N: 3.7 %.



Schmelzpunkt: 69 °C. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.07 (dq, 2H, *J* = 7.0, 2.5, H₂C-CH₃), 3.82 (dm, 1H, *J* = 7.0, HC-N), 3.49 (d, 1H, *J* = 13.8, H₂C-S), 3.42 (d, 1H, *J* = 13.8, H₂C-S), 3.41 (m, 1H, HC-C=O), 2.78 (dd, 1H, *J* = 16.3, 8.8, H₂C-C=O), 2.44 (dd, 1H, *J* = 16.3, 5.3, H₂C-C=O), 2.14 (m, 1H, H₂C-), 2.00 (dd, 1H, *J* = 14.0, 7.5, H₂C-), 1.93-1.81 (3H, H₂C-, HC-), 1.40-1.30 (3H, H₂C-), 1.22-1.15 (8H, H₂C-, H₃C-), 0.95 (s, 3H, H₃C-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 174.7, 171.2 ((0), C=O), 65.3 ((1), CH-N), 60.5 ((2), CH₂-O), 53.1 ((2), CH₂-S), 48.4, 47.7 ((0), Cq), 44.6 ((1), CH-), 39.1, 38.1 ((2), CH₂-), 36.2 ((1), CH-C=O), 32.8, 26.5 ((2), CH₂-), 20.6, 20.0, 16.8, 14.1 ((3), CH₃-). [α]_D²² (DCM, c = 1.08) = -55.4 °.

V121 Darstellung von (2*S*)-N-((2*S*)-2-Methoxy-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (77f)

Ansatz: 1.50 g (5.22 mmol) (2*S*)-N-(2-Methoxy-ethanoyl)-bornane-10,2-

sultam (**74b**)

3.92 ml (7.83 mmol) NaHMDS

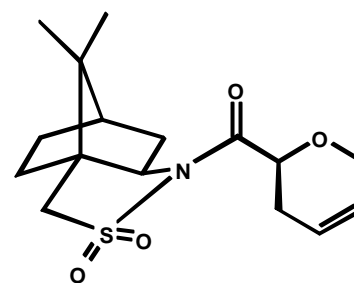
1.91 ml (20.88 mmol) Allyliodid

Durchführung: analog AAV16; 25 ml THF

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 3:1) können 1.07 g (63 %) (2*S*)-N-((2*S*)-2-Methoxy-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77f**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2*S*)-N-((2*S*)-2-Methoxy-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77f**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 328 ($M^+ + 1$, 20), 296 (5), 222 (5), 85 (100), 55 (20). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3002 s, 2973 s, 1697 s, 1393 m, 1326 s, 1222 s, 1135 s, 915 s, 648 m, 537 s. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SN}$: C: 58.7 %, H: 7.7 %, N: 4.3 %, gefunden: C: 58.8 %, H: 7.6 %, N: 4.2 %.



Schmelzpunkt: 158 °C. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm]

= 5.83 (dddd, 1H, $J = 17.0, 10.3, 7.5, 7.0$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.09 (dm, 1H, $J = 17.0$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.06 (dm, 1H, $J = 10.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.49 (dd, 1H, $J = 6.0, 5.5$, HC-O), 3.94 (dd, 1H, $J = 7.5, 4.8$, HC-N), 3.48 (d, 1H, $J = 13.8$, $\text{H}_2\text{C-S}$), 3.43 (d, 1H, $J = 13.8$, $\text{H}_2\text{C-S}$), 3.35 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-O}$), 2.56 (dm, 1H, $J = 14.3$, $\text{H}_2\text{C-CH-O}$), 2.48 (dd, 1H, $J = 14.3, 7.0$, $\text{H}_2\text{C-CH-O}$), 2.07 (dd, 1H, $J = 14.0, 7.5$, $\text{H}_2\text{C-}$), 1.96 (dm, 1H, $J = 14.0$, $\text{H}_2\text{C-}$), 1.92-1.83 (3H, $\text{H}_2\text{C-}$, HC-), 1.41 (dm, 1H, $J = 9.0$, $\text{H}_2\text{C-}$), 1.34 (dm, 1H, $J = 9.0$, $\text{H}_2\text{C-}$), 1.12 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-}$), 0.95 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 165.8 ((0), C=O), 132.7 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 118.2 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 79.7 ((1), CH-O), 65.0 ((1), CH-N), 58.0 ((3), $\text{CH}_3\text{-O}$), 53.1 ((2), $\text{CH}_2\text{-S}$), 47.8, 47.3 ((0), Cq), 44.5 ((1), CH-), 38.2, 38.0, 32.8, 26.4 ((2), $\text{CH}_2\text{-}$), 20.7, 19.9 ((3), $\text{CH}_3\text{-}$). $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (DCM, $c = 1.52$) = -10.2 °.

V122 Darstellung von (2*S*)-N-((2*S*)-2-Methoxy-3-phenyl-propanoyl)-bornane-10,2-sultam (**77g**)

Ansatz: 4.00 g (13.92 mmol) (2*S*)-N-(2-Methoxy-ethanoyl)-bornane-10,2-sultam (**74b**)

10.40 ml (20.88 mmol) NaHMDS

8.30 ml (69.60 mmol) Benzylbromid

Durchführung: analog AAV16; 100 ml THF

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 2.327 g (44 %) (2*S*)-N-((2*S*)-2-Methoxy-3-phenyl-propanoyl)-bornane-10,2-sultam (**77g**) isoliert werden.

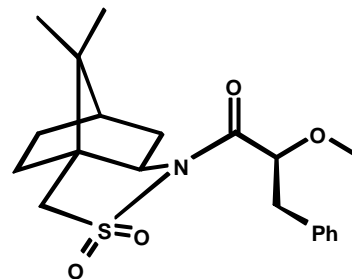
Spektroskopische Daten: (2*S*)-N-((2*S*)-2-Methoxy-3-phenyl-propanoyl)-bornane-10,2-sultam (**77g**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 378 (M^{+1} , 40), 346 (20), 216 (40), 135 (100), 91 (30). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3002 m, 2966 m, 1694 s, 1330 s, 1284 s, 1218 s, 1137 s, 700 m, 534 s.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{SN}$: C: 63.6 %, H: 7.2 %, N: 3.7 %, gefunden: C: 63.6 %, H: 7.1 %, N: 3.7 %.

Schmelzpunkt: 160 °C. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm]

= 7.31-7.23 (4H, Ph), 7.18 (m, 1H, Ph), 4.61 (dd, 1H, $J = 9.5, 3.5$, HC-O), 3.94 (dd, 1H, $J = 7.5, 4.8$, HC-N), 3.49 (d, 1H, $J = 13.8$, $\text{H}_2\text{C-S}$), 3.44 (d, 1H, $J = 13.8$, $\text{H}_2\text{C-S}$), 3.27 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-O}$), 3.06 (dd, 1H, $J = 13.8, 3.5$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$), 2.87 (dd, 1H, $J = 13.8, 9.5$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$), 2.08 (dd, 1H, $J = 13.8, 7.5$, $\text{H}_2\text{C-}$), 1.95 (dm, 1H, $J = 13.8$, $\text{H}_2\text{C-}$), 1.91-1.83 (3H, $\text{H}_2\text{C-}$, HC-), 1.41 (dm, 1H, $J = 9.5$, $\text{H}_2\text{C-}$), 1.33 (dm, 1H, $J = 9.5$, $\text{H}_2\text{C-}$), 1.01 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-}$), 0.94 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.2 ((0), C=O), 136.9 ((0), Ph), 129.6, 128.2, 126.7 ((1), Ph), 81.4 ((1), CH-O), 65.0 ((1), CH-N), 58.2 ((3), $\text{CH}_3\text{-O}$), 53.1 ((2), $\text{CH}_2\text{-S}$), 48.7, 47.6 ((0), Cq), 44.5 ((1), CH-), 39.8, 38.1, 32.8, 26.4 ((2), $\text{CH}_2\text{-}$), 20.7, 19.8 ((3), $\text{CH}_3\text{-}$). $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ (DCM, $c = 1.00$) = -76.4 °.



V123 Darstellung von (2*S*)-N-((2*S*)-2-Benzyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77h**)

Ansatz:

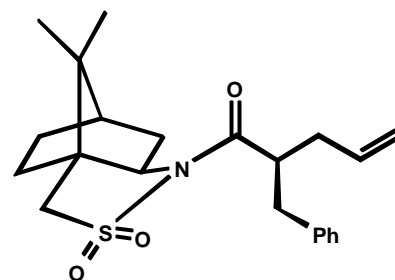
2.00 g	(6.725 mmol)	(2 <i>S</i>)-N-(4-Pentenoyl)-bornane-10,2-sultam (74c)
5.04 ml	(10.870 mmol)	NaHMDS
3.200 ml	(26.899 mmol)	BrCH_2Ph

Durchführung: analog AAV16; 50 ml THF

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 1.70 g (65 %) (2*S*)-N-((2*S*)-2-Benzyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77h**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2*S*)-N-((2*S*)-2-Benzyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77h**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 388 ($M^+ + 1$, 30), 346 (20), 323 (10), 135 (25), 105 (20), 91 (100), 67 (20). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2997 m, 2956 m, 1684 s, 1331 s, 1215 s, 1135 s, 1067 m, 700 m, 538 s. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{SN}$: C: 68.2 %, H: 7.5 %, N: 3.6 %, gefunden: C: 67.9 %, H: 7.5 %, N: 3.5 %. **Schmelzpunkt**: 118 °C. **^1H -**



NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.19-7.06 (5H, Ph), 5.74 (dddd, 1H, $J = 17.1, 10.3, 7.0, 7.0$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.03 (dddd, 1H, $J = 17.1, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 4.98 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 3.73 (m, 1H, HC-N), 3.38 (m, 1H, HC-C=O), 3.34 (d, 1H, $J = 13.8$, $\text{H}_2\text{C-S}$), 3.30 (d, 1H, $J = 13.8$, $\text{H}_2\text{C-S}$), 2.88 (dd, 1H, $J = 13.8, 8.5$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$), 2.74 (dd, 1H, $J = 13.8, 7.0$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$), 2.58 (dddm, 1H, $J = 14.0, 7.0, 7.0$, $\text{H}_2\text{C-CH}=\text{CH}_2$), 2.14 (dddm, 1H, $J = 14.0, 7.0, 7.0$, $\text{H}_2\text{C-CH}=\text{CH}_2$), 1.89 (dd, 1H, $J = 13.3, 5.5$, $\text{H}_2\text{C-}$), 1.81-1.64 (4H, $\text{H}_2\text{C-}$, HC-), 1.26 (dm, 1H, $J = 10.0$, $\text{H}_2\text{C-}$), 1.20 (dm, 1H, $J = 7.8$, $\text{H}_2\text{C-}$), 0.80 (m, 3H, $\text{H}_2\text{C-}$), 0.61 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-}$). **^{13}C -NMR** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 174.1 ((0), C=O), 138.3 ((0), Ph), 135.2 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 129.4, 128.2, 126.4 ((1), Ph), 117.3 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 65.0 ((1), CH-N), 53.1 ((2), $\text{CH}_2\text{-S}$), 48.0, 47.5 ((0), Cq), 46.7, 44.6 ((1), CH-), 38.9, 38.3, 35.3, 32.8, 26.3 ((2), $\text{CH}_2\text{-}$), 20.5, 19.8 ((3), $\text{CH}_3\text{-}$). $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ (DCM, $c = 1.18$) = -27.9° .

V124 Darstellung von (2*S*)-N-((2*S*)-2-Ethoxycarbonylmethyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (77i**)**

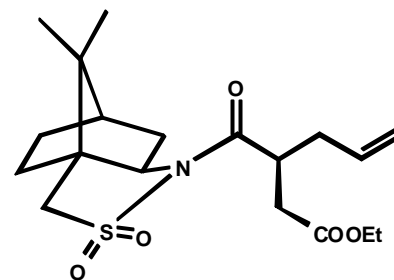
Ansatz: 2.00 g (6.725 mmol) (2*S*)-N-(4-Pentenoyl)-bornane-10,2-sultam (**74c**)
5.04 ml (10.870 mmol) NaHMDS
2.983 ml (26.899 mmol) $\text{BrCH}_2\text{COOEt}$

Durchführung: analog AAV16; 50 ml THF

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 1.60 g (62 %) (2*S*)-N-((2*S*)-2-Ethoxycarbonylmethyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77i**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2*S*)-N-((2*S*)-2-Ethoxycarbonylmethyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77i**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 384 ($M^+ + 1$, <5), 338 (10), 216 (10), 169 (80), 123 (100), 95 (90), 67 (30). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2997 s, 2961 s, 2941 s, 1739 s, 1683 s, 1283 s, 1218 s, 1136 s, 772 m, 534 s.



Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{SN}$: C: 59.5 %, H: 7.6 %, N: 3.7 %, gefunden: C: 59.4 %, H: 7.4 %, N: 3.4 %.

Schmelzpunkt: 95 °C. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ

[ppm] = 5.73 (dddd, 1H, $J = 17.0, 10.3, 7.8, 6.5$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.08 (dm, 1H, $J = 17.0$, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5.04 (dm, 1H, $J = 10.3$, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 4.09-4.04 (2H, $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3$), 3.88 (dd, 1H, $J = 7.8, 4.8$, $\text{HC}-\text{N}$), 3.49 (d, 1H, $J = 13.8$, $\text{H}_2\text{C}-\text{S}$), 3.41 (d, 1H, $J = 13.8$, $\text{H}_2\text{C}-\text{S}$), 3.38 (m, 1H, $\text{HC}-\text{C}=\text{O}$), 2.72 (dd, 1H, $J = 16.3, 9.0$, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 2.60 (m, 1H, $\text{H}_2\text{C}-$), 2.55 (dd, 1H, $J = 16.3, 5.0$, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 2.19-2.12 (2H, $\text{H}_2\text{C}-$), 2.00 (dd, 1H, $J = 13.8, 7.8$, $\text{H}_2\text{C}-$), 1.92-1.82 (3H, $\text{H}_2\text{C}-$, $\text{HC}-$), 1.39 (dm, 1H, $J = 13.8$, $\text{H}_2\text{C}-$), 1.32 (m, 1H, $\text{H}_2\text{C}-$), 1.21 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-$), 1.19 (d, 3H, $J = 7.3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$), 0.95 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 173.3, 171.2 ((0), $\text{C}=\text{O}$), 134.5 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 117.9 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 65.3 ((1), $\text{CH}-\text{N}$), 60.6 ((2), CH_2-O), 53.1 ((2), CH_2-S), 48.4, 47.7 ((0), Cq), 44.6, 41.0 ((1), $\text{CH}-$), 38.1, 36.5, 35.1, 32.9, 26.5 ((2), CH_2-), 20.6, 20.0, 14.1 ((3), CH_3-). $[\alpha]_D^{23}$ (DCM, $c = 1.04$) = -65.5° .

V125 Darstellung von (2S)-N-((2R)-2-Ethoxycarbonylmethyl-but-3-enoyl)-bornane-10,2-sultam (77j)

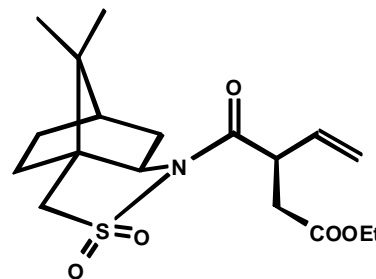
Ansatz: 1.10 g (3.882 mmol) (2S)-N-((E)-2-Butenoyl)-bornane-10,2-sultam (74h) und (2S)-N-(3-Butenoyl)-bornane-10,2-sultam (74e) (74h:74e = 2.2:1)
2.91 ml (5.823 mmol) NaHMDS
1.29 ml (11.645 mmol) $\text{BrCH}_2\text{COOEt}$

Durchführung: analog AAV16; 25 ml THF

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 0.81 g (56 %) (2S)-N-((2R)-2-Ethoxycarbonylmethyl-but-3-enoyl)-bornane-10,2-sultam (77j) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2S)-N-((2R)-2-Ethoxycarbonylmethyl-but-3-enoyl)-bornane-10,2-sultam (77j)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 369 (M^+ , <5), 324 (20), 282 (30), 155 (90), 127 (100), 99 (40). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2982 s, 2956 s, 1726 s, 1677 s, 1337 s, 1194 s, 1072 m, 930 m, 531 s. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{SN}$: C: 58.5 %, H: 7.4 %, N: 3.8 %, gefunden: C: 58.6 %, H: 7.4 %, N: 3.6 %. **Schmelzpunkt**: 64 °C. **$^1\text{H-NMR}$**



(400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.85 (ddd, 1H, $J = 17.5, 10.3, 7.8$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.23 (dm, 1H, $J = 17.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.17 (dm, 1H, $J = 10.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.13 (m, 1H, $\text{HC}-\text{C}=\text{O}$), 4.06 (dq, 2H, $J = 7.3, 2.3$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.86 (dd, 1H, $J = 7.8, 5.0$, $\text{HC}-\text{N}$), 3.48 (d, 1H, $J = 13.8$, $\text{H}_2\text{C}-\text{S}$), 3.39 (d, 1H, $J = 13.8$, $\text{H}_2\text{C}-\text{S}$), 2.92 (dd, 1H, $J = 16.0, 9.3$, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 2.52 (dd, 1H, $J = 16.0, 5.3$, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 2.14 (dm, 1H, $J = 13.8$, $\text{H}_2\text{C}-$), 1.98 (dd, 1H, $J = 13.8, 7.8$, $\text{H}_2\text{C}-$), 1.90-1.80 (3H, $\text{H}_2\text{C}-$, $\text{HC}-$), 1.38 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-$), 1.34 (dd, 1H, $J = 16.8, 7.3$, $\text{H}_2\text{C}-$), 1.23 (dm, 1H, $J = 16.8$, $\text{H}_2\text{C}-$), 1.19 (t, 3H, $J = 7.3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$), 0.93 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 171.6, 170.7 ((0), $\text{C}=\text{O}$), 133.5 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 118.5 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 65.3 ((1), $\text{CH}-\text{N}$), 60.6 ((2), CH_2-O), 52.9 ((2), CH_2-S), 48.4, 47.7 ((0), C_q), 45.2, 44.5 ((1), $\text{CH}-$), 38.1, 37.7, 32.8, 26.4 ((2), CH_2-), 20.5, 19.9, 14.1 ((3), CH_3-). $[\alpha]_D^{20}$ (DCM, $c = 1.50$) = -71.3 °.

V126 Darstellung von (2S)-N-((2R)-2-Allyloxymethyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (77k)

Ansatz : 2.0 g (6.08 mmol) (2S)-N-[3-(Allyloxy)-propionyl]-bornane-10,2-sultam (74g)
 4.56 ml (9.10 mmol) NaHMDS
 2.8 ml (31.00 mmol) Allyliodid

Durchführung: analog AAV16; 25 ml THF

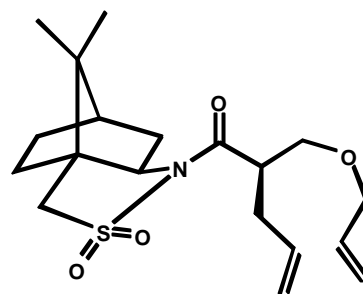
Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 3:1) können 1.12 g (50 %) (2S)-N-((2R)-2-Allyloxymethyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (77k) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2S)-N-((2R)-2-Allyloxymethyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (77k)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 367 (M^+ , <5), 326 (25), 216 (75), 135 (100). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 772 m, 914 w, 1138 s, 1220 m, 1328 s, 1671 s, 2966 s. **Elementaranalyse**

berechnet für $C_{19}H_{29}O_4SN$: C: 62.1 %, H: 8.0 %, N: 3.8 %, gefunden: C: 61.0 %, H: 7.9 %, N: 3.7 %. **Schmelzpunkt:** 92

°C. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.85 (dddd, 1H, J = 17.3, 10.3, 5.8, 5.5, $HC=CH_2$), 5.76 (dddd, 1H, J = 17.0, 10.0, 7.5, 7.0, $HC=CH_2$), 5.24 (dddd, 1H, J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, $H_2C=CH$), 5.12 (ddm, 1H, J = 10.3, 1.5, $H_2C=CH$), 5.04



(ddm, 1H, J = 17.0, 1.5, $H_2C=CH$), 4.96 (ddm, 1H, J = 10.0, 1.5, $H_2C=CH$), 3.96-3.92 (2H, H_2C-O), 3.87 (dd, 1H, J = 6.5, 6.5, $HC-N$), 3.73 (m, 1H, H_2C-O), 3.47 (d, 1H, J = 13.8, H_2C-S), 3.41 (d, 1H, J = 13.8, H_2C-S), 3.50-3.38 (2H, H_2C-O , $HC-C=O$), 2.44-2.38 (2H, H_2C-), 2.01-1.98 (2H, H_2C-), 1.92-1.79 (3H, H_2C- , $HC-$), 1.40-1.29 (2H, H_2C-), 1.12 (s, 3H, H_3C-), 0.93 (s, 3H, H_3C-). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 172.8 ((0), $C=O$), 134.7, 134.4 ((1), $CH=CH_2$), 117.4, 116.8 ((2), $CH_2=CH$), 71.9, 69.3 ((2), CH_2-O), 65.2 ((1), $CH-N$), 53.1 ((2), CH_2-S), 48.2, 47.7 ((0), Cq), 45.1, 44.6 ((1), $CH-$), 38.4, 34.8, 32.8, 26.4 ((2), CH_2-), 20.8, 19.9 ((3), CH_3-). $[\alpha]_D^{20}$ (DCM, c = 1.30) = -75.1 °.

V127 Darstellung von (4S)-3-(1-(2R)-2-Methyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-yl-methanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (78a)

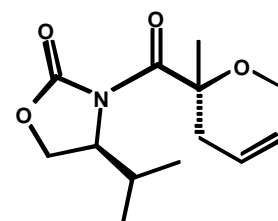
Ansatz: 0.28 g (1.00 mmol) (4S)-3-((2R)-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-enoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (75b)
25 mg (3 mol%) Ruthenium-Katalysator 2

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 10 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 191 mg (76 %) (4S)-3-(1-(2R)-2-Methyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-yl-methanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (78a) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4S)-3-(1-(2R)-2-Methyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-yl-methanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (78a)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 254 ($M^+ + 1$, 100), 236 (20), 172 (5), 124 (5), 97 (60). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2965 m, 1786 s, 1697 s, 1362 m, 1193 s, 1093 m. **Elementaranalyse** berechnet für $C_{13}H_{19}O_4N$: C: 61.6 %, H: 7.6 %, N: 5.5 %, gefunden: C: 61.9 %, H: 7.4 %, N: 5.3 %. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.76



(dddd, 1H, $J = 10.3, 2.3, 2.3, 2.3, 2.3, H4/H5$), 5.69 (dddd, 1H, $J = 10.3, 2.3, 2.3, 2.3, 2.3, H4/H5$), 4.43 (ddd, 1H, $J = 8.0, 3.3, 3.3, HC-N$), 4.41 (dddd, 1H, $J = 16.5, 2.3, 2.3, 2.3, 2.3, H6$), 4.26 (dd, 1H, $J = 9.0, 8.0, H_2C-O-C=O$), 4.23 (dddd, 1H, $J = 16.5, 2.3, 2.3, 2.3, 2.3, H6$), 4.17 (dd, 1H, $J = 9.0, 3.3, H_2C-O-C=O$), 2.89 (dddd, 1H, $J = 17.5, 2.3, 2.3, 2.3, 2.3, H3$), 2.35 (qqd, 1H, $J = 7.0, 7.0, 3.3, HC(CH_3)_2$), 2.23 (dddd, 1H, $J = 17.5, 2.3, 2.3, 2.3, 2.3, H3$), 1.63 (s, 3H, H_3C-C), 0.89 (d, 3H, $J = 7.0, H_3C-$), 0.87 (d, 3H, $J = 7.0, H_3C-$). $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 174.6 ((0), C-C- CH_3), 152.4 ((0), C-O), 125.0, 121.9 ((1), C4, C5), 76.8 ((0), C2), 63.3, 62.3 ((2), CH_2-O , C6), 60.3 ((1), CH-N), 32.0 ((2), C3), 28.3 ((1), $CH(CH_3)_2$), 21.9, 18.1, 14.7 ((3), CH_3-). $[a]_D^{20}$ (DCM, $c = 1.65$) = 58.9 °.

V128 Darstellung von (4S)-3-(1-(2R)-2-Methyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-yl-methanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (79a)

Ansatz: 0.935 g (2.84 mmol) (4S)-3-((2R)-2-Allyloxy-2-methyl-pent-4-enoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**76a**)
70 mg (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 30 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 682 mg (80 %) (4S)-3-(1-(2R)-2-Methyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-yl-methanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**79a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4S)-3-(1-(2R)-2-Methyl-3,6-dihydro-2H-pyran-2-yl-methanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**79a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 302 ($M^+ + 1$, 60), 284 (5), 124 (5), 97

(100), 65 (10). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2926 m, 1789 s, 1349 m,

1190 s, 1093 s, 703 m. ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.28-

7.24 (2H, Ph), 7.21 (m, 1H, Ph), 7.17-7.13 (2H, Ph); 5.79 (dm, 1H, J

= 10.5, $H4/H5$), 5.66 (dm, 1H, $J = 10.5, H4/H5$), 4.60 (dddd, 1H, $J = 10.0, 9.0, 3.0, 3.0, HC-$

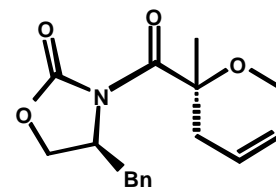
N), 4.39 (dm, 1H, $J = 17.0, H6$), 4.22 (dm, 1H, $J = 17.0, H6$), 4.13 (dd, 1H, $J = 9.0, 9.0, H_2C-$

O-C=O), 4.08 (dd, 1H, $J = 9.0, 3.0, H_2C-O-C=O$), 3.26 (dd, 1H, $J = 13.3, 3.0, H_2C-CH-N$),

2.88 (dm, 1H, $J = 17.5, H2$), 2.68 (dd, 1H, $J = 13.3, 10.0, H_2C-CH-N$), 2.19 (dm, 1H, $J =$

17.5, $H2$), 1.61 (3H, H_3C-). $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 174.5 ((0), C-C- CH_3),

151.8 ((0), C-O), 135.3 ((0), Ph), 129.3, 128.9, 127.3 ((1), Ph), 125.0, 122.0 ((1), C4, C5),



76.8 ((0), C2), 66.4, 62.4 ((2), CH₂-O, C6), 57.4 ((1), CH-N), 37.8 ((2), CH₂-CH-N), 31.9 ((2), C3), 22.2 ((3), CH₃-). [α]_D²⁰ (DCM, c = 1.45) = 42.7 °.

V129 Darstellung von (4S)-3-((1R)-1-3,6-Dihydro-2H-pyran-2-yl-methanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (78b)

Ansatz: 0.30 g (1.12 mmol) (4S)-3-((2R)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (**75c**)
28 mg (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 1:1) können 215 mg (80 %) (4S)-3-((1R)-1-3,6-Dihydro-2H-pyran-2-yl-methanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (**78b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4S)-3-((1R)-1-3,6-Dihydro-2H-pyran-2-yl-methanoyl)-4-isopropyl-oxazolidin-2-on (**78b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 240 (M⁺+1, 100), 222 (30), 130 (30),

82 (60), 55 (75). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2968 m, 2833 m,

1762 s, 1716 s, 1398 s, 1307 m, 1202 s, 1107 m. **Elementaranalyse**

berechnet für C₁₂H₁₇O₄N: C: 60.2 %, H: 7.2 %, N: 5.9 %, gefunden: C:

60.1 %, H: 7.2 %, N: 5.8 %. **Schmelzpunkt:** 108 °C. **¹H-NMR** (400

MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.79 (ddd, 1H, J = 10.3, 5.0, 2.5, H4/H5), 5.10 (dm, 1H, J = 10.3,

H4/H5), 5.13 (dd, 1H, J = 9.5, 4.3, H2), 4.44 (ddd, 1H, J = 8.0, 3.0, 3.0, HC-N), 4.31 (dm,

1H, J = 16.5, H6), 4.27 (dd, 1H, J = 9.0, 8.0, H₂C-O-C=O), 4.22 (dm, 1H, J = 16.5, H6), 4.17

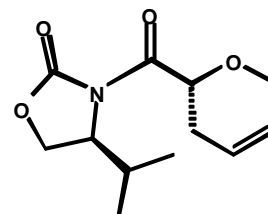
(dd, 1H, J = 9.0, 3.0, H₂C-O-C=O), 2.38 (ddm, 1H, J = 16.8, 4.3, H3), 2.34 (dm, 1H, J = 16.8,

H3), 2.30 (qqd, 1H, J = 7.0, 7.0, 3.0, HC(CH₃)₂), 0.86 (d, 3H, J = 7.0, H₃C-), 0.81 (d, 3H, J =

7.0, H₃C-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 171.2 ((0), C-CH), 153.4 ((0), C-O),

126.1, 122.7 ((1), C4, C5), 71.8 ((1), C2), 66.0, 64.0 ((2), CH₂-O, C6), 58.2 ((1), CH-N), 28.4

((1), CH(CH₃)₂), 27.4 ((2), C3), 17.8, 14.8 ((3), CH₃-), [α]_D²² (DCM, c = 1.14) = 204.4 °.



V130 Darstellung von (4S)-3-((1R)-1-3,6-Dihydro-2H-pyran-2-yl-methanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (79b)

Ansatz: 0.30 g (0.95 mmol) (4S)-3-((2R)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**76b**)
24 mg (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

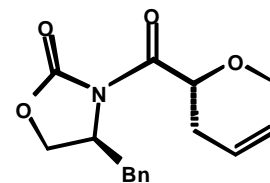
Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 211 mg (77 %) (4S)-3-((1R)-1-3,6-Dihydro-2H-pyran-2-yl-methanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**79b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4S)-3-((1R)-1-3,6-Dihydro-2H-pyran-2-yl-methanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**79b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 288 ($M^+ + 1$, 40), 270 (30), 178 (20), 117 (15), 83 (70), 55 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3032 w, 2929 w, 2835 w, 1790 s, 1709 s, 1398 m, 1256 m, 1103 m, 705 m.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$: C: 66.9 %, H: 6.0 %, N: 4.9 %, gefunden: C: 67.1 %, H: 5.8 %, N: 4.7 %.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.28-7.23 (2H, Ph), 7.20 (m, 1H, Ph), 7.14-7.11 (2H, Ph), 5.79 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4/H_5), 5.70 (dm, 1H, $J = 10.3$, H_4/H_5), 5.06 (dd, 1H, $J = 7.8, 5.5$, H_2), 4.66 (dddd, 1H, $J = 8.0, 8.0, 3.3, 3.3$, H_C-N), 4.29 (dm, 1H, $J = 16.5$, H_6), 4.22 (dm, 1H, $J = 16.5$, H_6), 4.21 (dd, 1H, $J = 9.0, 8.0$, $H_2C-O-C=O$), 4.14 (dd, 1H, $J = 9.0, 3.3$, $H_2C-O-C=O$), 3.17 (dd, 1H, $J = 13.3, 3.3$, $H_2C-CH-N$), 2.76 (dd, 1H, $J = 13.3, 8.0$, $H_2C-CH-N$), 2.35-2.30 (2H, H_3). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 171.0 ((0), $C-CH$), 152.7 ((0), $C-O$), 134.8 ((0), Ph), 129.4, 128.8, 127.3 ((1), Ph), 126.0, 122.7 ((1), C_4, C_5), 71.6 ((1), C_2), 66.6, 66.0 ((2), CH_2-O, C_6), 54.9 ((1), CH-N), 37.6 ((2), CH_2-CH-N), 26.9 ((2), C_3). $[\alpha]_D^{20}$ (DCM, $c = 1.22$) = 132.4 °.

V131 Darstellung von (2S)-N-((1S)-1-(3,6-Dihydro-2H-pyran)-methanoyl)-bornane-10,2-sultam (80a)

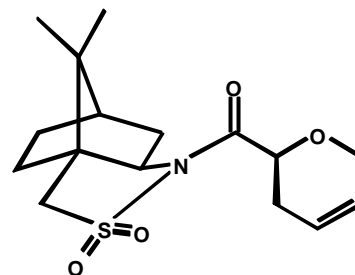
Ansatz: 4.48 g (12.67 mmol) (2S)-N-((2S)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77a**)
216 mg (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 50 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatograpischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 3:1) können 3.44 g (83 %) (2*S*)-N-((1*S*)-1-(3,6-Dihydro-2*H*-pyran)-methanoyl)-bornane-10,2-sultam (**80a**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2*S*)-N-((1*S*)-1-(3,6-Dihydro-2*H*-pyran)-methanoyl)-bornane-10,2-sultam (**80a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 326 ($M^+ + 1$, 80), 216 (15), 135 (10), 83 (85), 55 (100). **Elementaranalyse** berechnet für $C_{16}H_{23}O_4SN$: C: 59.1 %, H: 7.1 %, N: 4.3 %, gefunden: C: 59.2 %, H: 7.1 %, N: 4.2 %. **Schmelzpunkt:** 168 °C. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.80 (ddm, 1H, $J = 10.3, 2.0$, $H4/H5$), 5.72 (dm, 1H, $J = 10.3$, $H4/H5$), 4.68 (dd, 1H, $J = 10.3, 3.8$, $H2$), 4.33 (dm, 1H, $J = 16.5$, $H6$), 4.25 (dm, 1H, $J = 16.5$, $H6$), 3.92 (dd, 1H, $J = 7.8, 4.8$, $HC-N$), 3.47 (d, 1H, $J = 13.8$, H_2C-S), 3.42 (d, 1H, $J = 13.8$, H_2C-S), 2.41 (dm, 1H, $J = 16.8$, $H3$), 2.28 (dm, 1H, $J = 16.8$, $H3$), 2.09 (dd, 1H, $J = 14.0, 7.8$, H_2C-), 1.97 (dm, 1H, $J = 14.0$, H_2C-), 1.91-1.83 (3H, H_2C- , $HC-$), 1.45-1.30 (2H, H_2C-), 1.09 (s, 3H, H_3C-), 0.94 (s, 3H, H_3C-). **^{13}C -NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 170.6 ((0), $C=O$), 126.0, 122.7 ((1), $C4, C5$), 72.8 ((1), $C2$), 65.7 ((2), $C6$), 64.9 ((1), $CH-N$), 53.0 ((2), CH_2-S), 48.7, 47.8 ((0), Cq), 44.4 ((1), $CH-$), 38.0, 32.6, 28.6, 26.4 ((2), $CH_2-, C3$), 20.7, 19.8 ((3), CH_3-). $[a]_D^{20}$ (DCM, $c = 1.75$) = -179.0 °.



V132 Darstellung von (2*S*)-N-((2*R*)-1-(2,3,4,7-Tetrahydro-oxepin-2-methanoyl)-bornane-10,2-sultam (**80b**)

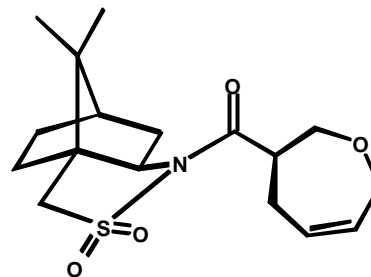
Ansatz: 230 mg (0.63 mmol) (2*S*)-N-((2*R*)-2-Allyloxymethyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77k**)
14 mg (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 50 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatograpischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 3:1) können 3.44 g (43 %) (2*S*)-N-((2*R*)-1-(2,3,4,7-Tetrahydro-oxepin-2-methanoyl)-bornane-10,2-sultam (**80b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2*S*)-*N*-((2*R*)-1-(2,3,4,7-Tetrahydro-oxepin-2-methanoyl)-bornane-10,2-sultam (**80b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 339 (M^+ , <5), 309 (35), 135 (100). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2977 m, 1683 s, 1337 s, 1132 w, 546 w. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SN}$: C: 60.2 %, H: 7.4 %, N: 4.1 %, gefunden: C: 60.0 %, H: 7.5 %, N: 4.0 %. **Schmelzpunkt:** 178 °C. **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.72 (dm, 1H, $J = 11.0$,



$HC=CH$), 5.63 (dm, 1H, $J = 11.0$, $HC=CH$), 4.24 (dm, 1H, $J = 18.7$, H_2C-O), 4.20 (dm, 1H, $J = 18.7$, H_2C-O), 4.05 (dd, 1H, $J = 12.0$, 5.3, H_2C-O), 3.95 (dd, 1H, $J = 12.0$, 7.8, H_2C-O), 3.85 (dd, 1H, $J = 7.3$, 7.0, $HC-N$), 3.56 (m, 1H, $HC-C=O$), 3.48 (d, 1H, $J = 13.8$, H_2C-S), 3.41 (d, 1H, $J = 13.8$, H_2C-S), 2.63 (m, 1H, H_2C-), 2.47 (ddd, 1H, $J = 15.8$, 7.3, 3.0, H_2C-), 2.06-1.98 (2H, H_2C-), 1.92-1.79 (3H, H_2C- , $HC-$), 1.42-1.29 (2H, H_2C-), 1.14 (s, 3H, H_3C-), 0.95 (s, 3H, H_3C-). **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 167.0 ((0), $C=O$), 130.8, 127.6 ((1), $CH=CH$), 71.1, 70.5 ((1), CH_2-O), 65.1 ((1), $CH-N$), 53.1 ((2), CH_2-S), 48.2, 47.7 ((0), Cq), 46.8, 44.6 ((1), $CH-$), 38.4, 32.8, 29.8, 26.4 ((2), CH_2-), 20.9, 19.9 ((3), CH_3-). $[\alpha]_D^{22}$ (DCM, $c = 1.40$) = -53.6 °.

V133 Darstellung von (2*R*)-(3,6-Dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methanol (**81**)

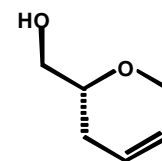
Ansatz: 2.185 g (7.61 mmol) (2*S*)-3-((1*R*)-1-3,6-Dihydro-2*H*-pyran-2-yl-methanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**79b**)
317 mg (8.37 mmol) LiAlH_4

Durchführung: analog AAV3 ; 40 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 1:2) können aufgrund Flüchtigkeitsproblemen nur 285 mg (33 %) (2*R*)-(3,6-Dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methanol (**81**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2*R*)-(3,6-Dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methanol (**81**)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.75 (dm, 1H, $J = 10.5$, H_4/H_5), 5.64 (dm, 1H, $J = 10.5$, H_4/H_5), 4.17-4.40 (2H, H_6), 3.62-3.43 (3H, H_2C-O , H_2), 3.10 (bs, 1H, $HO-$), 2.00 (dm, 1H, $J = 17.5$, H_3), 1.81 (dm, 1H, $J = 17.5$, H_3).



$^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 125.9, 123.5 ((1), C_4 , C_5), 74.0 ((1), C_2), 65.4, 65.2

((2), CH₂-O, C6), 26.3 ((2), C3).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁹⁷⁾

V134 Darstellung von (4*S*)-3-((4*R*)-3,7-Dioxa-bicyclo[4.1.0]heptane-4-methanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (82)

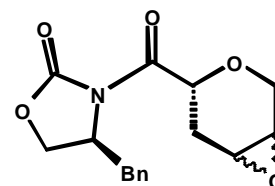
Ansatz: 1.04 g (3.62 mmol) (4*S*)-3-((1*R*)-1-3,6-Dihydro-2*H*-pyran-2-yl-methanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**79b**)
937 mg (5.43 mmol) m-CPBA

Durchführung: analog AAV10 ; 30 ml DCM

Aufarbeitung: Ohne weitere Aufarbeitung können 780 mg (71 %) (4*S*)-3-((4*R*)-3,7-Dioxa-bicyclo[4.1.0]heptane-4-methanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**82**) (dr = 1:1) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4*S*)-3-((4*R*)-3,7-Dioxa-bicyclo[4.1.0]heptane-4-methanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**82**)

Schmelzpunkt: 76 °C. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, komplette Überlappung mit dem anderem Diastereomer): δ [ppm] = 7.30-7.10 (10H), **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 170.5, 169.6 ((O), N-C=O), 152.8, 152.4 ((O), O-C=O), 134.8, 134.8 ((O), Ph), 129.3, 128.9, 128.9, 127.5, 127.5, 127.4 ((1), Ph), 70.8, 68.8 ((1), C2), 66.7, 66.6, 66.1, 64.9 ((2), C6, CH₂-O), 55.1, 55.0 ((1), CH-N), 50.6, 50.4, 49.0, 48.6 ((1), C4/C5), 37.6, 37.2 ((2), CH₂-Ph), 27.3, 25.3 ((2), C3).



V135 versuchte Darstellung von (4*S*)-3-(1-(*R*)-4-Hydroxy-3,4-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (83)

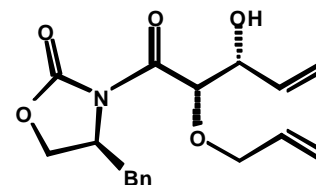
0.69 g (4.94 mmol) N,N-Diisopropylamin werden in 5 ml THF gelöst, 2.06 g (4.94 mmol) Butyllithium zugetropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 0.50 g (1.69 mmol) (4*S*)-3-((4*R*)-3,7-Dioxa-bicyclo[4.1.0]heptane-4-methanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**82**) (dr = 1:1) zugetropft und für 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird auf Wasser gegossen, es wird mit Diethylether extrahiert und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingengt. Es konnte allerdings kein Produkt isoliert werden.

V136 Darstellung von (4S)-3-((2S,3R)-2-Allyloxy-3-hydroxy-pent-4-enoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (84b)

1.50 g (5.45 mmol) (4S)-3-(2-Allyloxy-ethanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**69b**) werden in 20 ml DCM gelöst und auf -40 °C gekühlt. 5.99 ml (5.99 mmol) Bu₂BOTf werden langsam zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe werden 0.92 ml (6.54 mmol) NEt₃ zugegeben. Es wird 1 h bei -40 °C gerührt und auf -78 °C gekühlt. 1.818 ml (27.25 mmol) frisch destilliertes Acrolein werden zugegeben und 1.5h bei der Temperatur gerührt. Es wird auf 0 °C erwärmt und weitere 30 min gerührt. Anschließend werden 6.5 ml pH-7-Puffer, 21.8 ml Methanol und 6.5 ml H₂O₂ zugegeben und 1 h bei 0 °C gerührt. Es wird mit einer NaHCO₃-Lösung gequenchet. Anschließend wird mit MTBE extrahiert, die organische Phase abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingengt. Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 1:1) können 670 mg (37 %) (4S)-3-((2S,3R)-2-Allyloxy-3-hydroxy-pent-4-enoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**84b**) und 800 mg nicht umgesetztes Edukt **69b** isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4S)-3-((2S,3R)-2-Allyloxy-3-hydroxy-pent-4-enoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**84b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 332 (M⁺+1, 5), 276 (30), 258 (20), 207 (30), 134 (80), 92 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3470 bm, 2927 s, 2859 m, 1783 s, 1709 s, 1392 s, 1214 m, 1113 m, 997 m, 935 m, 703 m. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.29-7.19



(3H, Ph), 7.17-7.13 (2H, Ph), 5.89 (ddd, 1H, *J* = 17.1, 10.5, 5.5, HC-CH-OH), 5.85 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 10.5, 6.0, 6.0, HC=CH₂), 5.29 (ddd, 1H, *J* = 17.1, 1.5, 1.5, H₂C=CH-CH), 5.25 (dddd, 1H, *J* = 17.1, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.17 (dm, 1H, *J* = 10.5, H₂C=CH), 5.16 (dm, 1H, *J* = 10.5, H₂C=CH), 5.13 (d, 1H, *J* = 3.5, HC-C=O), 4.61 (ddm, 1H, *J* = 5.5, 3.5, HC-OH), 4.34 (ddm, 1H, *J* = 9.0, 7.5, HC-N), 4.19-4.10 (3H, H₂C-O), 3.99 (ddm, 1H, *J* = 12.5, 6.0, H₂C-O), 3.28 (dm, 1H, *J* = 13.3, H₂C-CH-N), 2.75 (dd, 1H, *J* = 13.3, 9.5, H₂C-CH-N), 2.63 (bs, 1H, HO-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 170.4 ((O), C-CH), 153.4 ((O), C-O), 136.5 ((1), CH=CH₂), 134.9 ((0), Ph), 133.8 ((1), CH=CH₂), 129.4, 128.9, 127.4 ((1), Ph), 118.6, 116.9 ((2), CH₂=CH), 79.4, 73.5 ((1), CH-O), 72.2, 66.9 ((2), CH₂-O), 55.5 ((1), CH-N), 37.6 ((2), CH₂-CH-N). $[\alpha]_D^{20}$ (DCM, c = 1.30) = 31.8°.

V137 Darstellung von Essigsäure-(*R*)-1-[(*S*)-1-allyloxy-2-((*S*)-4-benzyl-2-oxo-oxazolidin-3-yl)-2-oxo-ethyl]-allylester (85b)

<u>Ansatz</u> :	1.49 g	(4.50 mmol)	(4 <i>S</i>)-3-((2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-2-Allyloxy-3-hydroxy-pent-4-enoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (84b)
	55 mg	(0.45 mmol)	DMAP
	0.95 ml	(6.74 mmol)	NEt ₃
	0.85 ml	(8.99 mmol)	Ac ₂ O

Durchführung: analog AAV17; 30 ml DCM

Aufarbeitung: Nach Flashchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 1:1) können 1.10 g (66 %) Essigsäure-(*R*)-1-[(*S*)-1-allyloxy-2-((*S*)-4-benzyl-2-oxo-oxazolidin-3-yl)-2-oxo-ethyl]-allylester (**85b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: Essigsäure-(*R*)-1-[(*S*)-1-allyloxy-2-((*S*)-4-benzyl-2-oxo-oxazolidin-3-yl)-2-oxo-ethyl]-allylester (**85b**)

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2927 w, 1780 s, 1391 m, 1229 m,

1030 m, 703 m. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.29-7.24

(2H, Ph), 7.21 (m, 1H, Ph), 7.17-7.13 (2H, Ph), 5.96-5.80 (2H, HC=CH₂), 5.65 (dm, 1H, *J* = 6.5, HC-O), 5.34 (dm, 1H, *J* = 17.3,

H₂C=CH), 5.24 (m, 1H, HC-O), 5.22 (dm, 1H, *J* = 10.3,

H₂C=CH), 5.21 (dm, 1H, *J* = 17.3, H₂C=CH), 5.17 (dm, 1H, *J* = 10.3, H₂C=CH), 4.48 (dddd, 1H, *J* = 9.3, 8.8, 3.3, 3.3, HC-N), 4.24 (dd, 1H, *J* = 8.8, 8.8, H₂C-O-C=O), 4.13 (dd, 1H, *J* =

8.8, 3.3, H₂C-O-C=O), 4.12 (dm, 1H, *J* = 12.8, H₂C-O-CH), 3.95 (ddm, 1H, *J* = 12.8, 6.3,

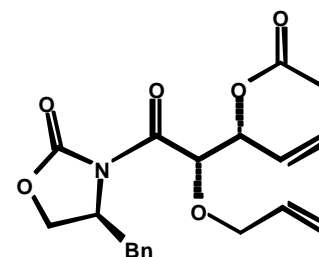
H₂C-O-CH), 3.23 (dd, 1H, *J* = 13.5, 3.3, H₂C-CH-N), 2.75 (dd, 1H, *J* = 13.5, 9.3, H₂C-CH-

N), 2.02 (s, 3H, H₃C-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 170.5 ((0), C-CH), 169.6

((0), C-CH₃), 153.8 ((0), C-O-CH₂), 135.0 ((0), Ph), 133.8, 132.4 ((1), CH=CH₂), 129.4,

128.9, 127.4 ((1), Ph), 118.7, 118.6 ((2), CH₂=CH), 78.1, 73.6 ((1), CH-O), 72.5, 67.0 ((2),

CH₂-O), 55.7 ((1), CH-N), 37.9 ((2), CH₂-CH-N), 20.9 ((3), CH₃-).



V138 Darstellung von Essigsäure-(2*S*,3*R*)-2-[1-((*S*)-4-benzyl-2-oxo-oxazolidin-3-yl)-methanoyl]-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl-ester (87b)

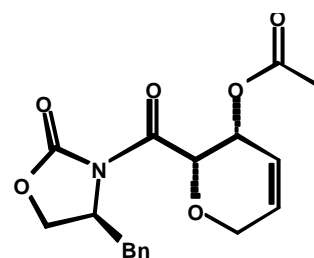
<u>Ansatz A</u> :	0.99 g	(2.65 mmol)	Essigsäure-(<i>R</i>)-1-[(<i>S</i>)-1-allyloxy-2-((<i>S</i>)-4-benzyl-2-oxo-oxazolidin-3-yl)-2-oxo-ethyl]-allylester
-------------------	--------	-------------	--

(85b)65 mg (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 25 ml DCMAufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 1:3) können 625 mg (68 %) Essigsäure-(2*S*,3*R*)-2-[1-((*S*)-4-benzyl-2-oxo-oxazolidin-3-yl)-methanoyl]-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl-ester (**87b**) isoliert werden.Ansatz B: 0.50 g (1.51 mmol) (4*S*)-3-[(1-(2*S*,3*R*)-3-hydroxy-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methanoyl]-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**86b**)

18 mg (0.15 mmol) DMAP

0.32 ml (2.26 mmol) NEt₃0.29 ml (3.02 mmol) Ac₂ODurchführung: analog AAV17; 15 ml DCMAufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 1:3) können 347 mg (67 %) Essigsäure-(2*S*,3*R*)-2-[1-((*S*)-4-benzyl-2-oxo-oxazolidin-3-yl)-methanoyl]-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl-ester (**87b**) isoliert werden.Spektroskopische Daten: Essigsäure-(2*S*,3*R*)-2-[1-((*S*)-4-benzyl-2-oxo-oxazolidin-3-yl)-methanoyl]-3,6-dihydro-2*H*-pyran-3-yl-ester (**87b**)¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.29-7.24 (2H, Ph), 7.21(m, 1H, Ph), 7.17-7.14 (2H, Ph), 6.09 (ddd, 1H, *J* = 10.0, 3.5, 2.3,*H*5), 5.85 (dddd, 1H, *J* = 10.0, 5.5, 2.3, 2.3, *H*4), 5.54 (ddd, 1H, *J* =5.5, 2.3, 2.3, *H*3), 5.40 (d, 1H, *J* = 2.3, *H*2), 4.46 (ddd, 1H, *J* = 14.3,3.5, 2.0, *H*6), 4.44 (ddd, 1H, *J* = 14.3, 2.0, 2.0, *H*6), 4.26 (m, 1H,*HC-N*), 4.23 (dd, 1H, *J* = 8.8, 8.5, *H*2C-O-C=O), 4.12 (dd, 1H, *J* =8.8, 3.0, *H*2C-O-C=O), 3.27 (dd, 1H, *J* = 13.5, 3.0, *H*2C-Ph), 2.73 (dd, 1H, *J* = 13.5, 9.8, *H*2C-Ph), 1.99 (s, 3H, *H*3C-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 171.1, 167.7 ((O), C-CH₃,

C-CH), 153.6 ((O), C-O), 135.1 ((O), Ph), 132.3, 129.4, 128.9, 127.3, 121.2 ((1), C3, C4, Ph),

75.5 ((1), C2), 66.9, 66.1 ((2), CH₂-O, C6), 63.6 ((1), C3), 55.6 ((1), CH-N), 37.8 ((2), CH₂-

Ph), 20.8 ((3), CH₃-).

V139 Darstellung von (4*S*)-3-[(1-(2*S*,3*R*)-3-hydroxy-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methanoyl]-4-benzyl-oxazolidin-2-on (86b)

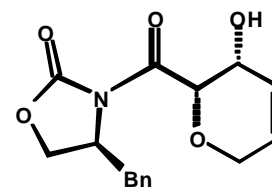
Ansatz: 1.293 g (3.902 mmol) (4*S*)-3-((2*S*,3*R*)-2-Allyloxy-3-hydroxy-pent-4-enoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**84b**)
100 mg (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 25 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (MTBE) können 543 mg (46 %) (4*S*)-3-[(1-(2*S*,3*R*)-3-hydroxy-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methanoyl]-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**86b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4*S*)-3-[(1-(2*S*,3*R*)-3-hydroxy-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methanoyl]-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**86b**)

IR (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3460 bs, 2927 m, 1785 s, 1709 s, 1393 s, 1220 s, 1093 s, 825 m, 721 m. **Schmelzpunkt:** 62 °C. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.29-7.24 (2H, Ph), 7.21 (m, 1H, Ph), 7.17-7.14 (2H, Ph), 5.98 (dm, 1H, *J* = 10.3, *H*5), 5.94 (dd, 1H, *J* = 10.3, 2.3, *H*4), 5.21 (d, 1H, *J* = 2.3, *H*2), 4.65 (dddd, 1H, *J* = 9.5, 8.8, 3.0, 2.0, *H*C-N), 4.37 (ddm, 1H, *J* = 16.8, 2.3, *H*6), 4.29 (bm, 1H, *H*3), 4.22 (dd, 1H, *J* = 8.8, 8.8, *H*₂C-CH-N), 4.20 (m, 1H, *H*6), 4.15 (dd, 1H, *J* = 8.8, 2.0, *H*₂C-CH-N), 3.34 (dm, 1H, *J* = 13.5, 3.0, *H*₂C-CH-N), 2.73 (dd, 1H, *J* = 13.5, 9.5, *H*₂C-CH-N), 2.35 (bs, 1H, *J* = 11.0, *H*O-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 168.6 ((O), C-CH), 153.2 ((O), C-O), 135.1 ((O), Ph), 129.9, 129.4, 128.9, 127.3, 125.9 ((1), C3, C4, Ph), 77.8 ((1), C2), 66.9, 66.1 ((2), CH₂-O, C6), 62.6 ((1), C3), 55.6 ((1), CH-N), 37.5 ((2), CH₂-CH-N).



V140 versuchte Darstellung von (4*S*)-3-[(1-(2*S*,3*R*)-3-(1-trimethyl-silanyloxy-vinyloxy)-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-methanoyl]-4-benzyl-oxazolidin-2-on (88b)

0.25 ml (1.78 mmol) DPA werden in 10 ml THF gelöst und bei 0 °C werden 0.90 ml (1.78 mmol) BuLi zugegeben und für 20 min gerührt. Bei -78 °C werden 560 mg (1.62 mmol) Essigsäure-(2*S*,3*R*)-2-[1-((*S*)-4-benzyl-2-oxo-oxazolidin-3-yl)-methanoyl]-3,6-dihydro-2*H*-

pyran-3-yl-ester (**87b**) zugegeben und für weitere 30 min gerührt. Anschließend werden 0.25 ml (1.95 mmol) TMSCl zugegeben und wiederum für 30 min gerührt. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Es wird auf ein Hexan-Wasser-Gemisch gegossen, mit MTBE extrahiert, die organische Phase abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingengt. Das NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl von Verbindungen bei denen das Auxiliar abgespalten wurde.

V141 Darstellung von (4S)- und (4R)-4-Allyloxy-3-vinyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**89a**) und (4S)- und (4R)-4-Allyloxy-nona-1,8-dien-5-on (**90a**)

Ansatz A: 0.473 g (1.50 mmol) (4S)-3-((2R)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**76b**)
1.853 ml (3.149 mmol) Vinylmagnesiumchlorid

Durchführung: analog AAV2 ; 24 ml Et₂O

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 10:1) können 54 mg (19 %) (4R)-4-Allyloxy-nona-1,8-dien-5-on (**90a**), 82 mg (28 %) (4R)-4-Allyloxy-3-vinyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**89a**), 98 mg (19 %) (2S)-Acrylsäure-2-((2R)-2-allyloxy-pent-4-enoylamino)-3-phenyl-propylester (**91a**) und 170 mg (64 %) (4S)-4-Benzyl-oxazolidin-2-on (**59b**) isoliert werden.

Ansatz B: 0.80 g (2.537 mmol) (4S)-3-((2R)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**76b**)
5.22 ml (8.879 mmol) Vinylmagnesiumchlorid
3.781 g (10.147 mmol) CeCl₃*7H₂O

Durchführung: analog AAV18 ; 30 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 10:1) können 197 mg (40 %) (4R)-4-Allyloxy-3-vinyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**89a**) isoliert werden.

Ansatz C: 2.00 g (5.37 mmol) (2S)-N-((2S)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77a**)
9.47 ml (16.1 mmol) Vinylmagnesiumchlorid

Durchführung: analog AAV2 ; 100 ml Et₂O

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 10:1) können 209 mg (20 %) (4*S*)-4-Allyloxy-nona-1,8-dien-5-on (**90a**), 616 mg (59 %) (4*S*)-4-Allyloxy-3-vinyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**89a**) und 1.03 g (89 %) (2*S*)-Bornane-10,2-sultam (**62**) isoliert werden.

Ansatz D:

0.715 g	(2.023 mmol)	(2 <i>S</i>)-N-((2 <i>S</i>)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (77a)
4.17 ml	(7.08 mmol)	Vinylmagnesiumchlorid
3.015 g	(8.09 mmol)	CeCl ₃ *7H ₂ O

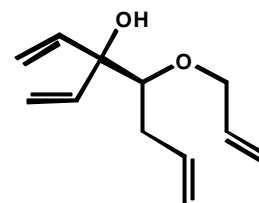
Durchführung: analog AAV18 ; 24 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 4:1) können 312 mg (79 %) (4*S*)-4-Allyloxy-3-vinyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**89a**) und 389 mg (89 %) (2*S*)-Bornane-10,2-sultam (**62**) isoliert werden.

Ansatz E: 528 mg (2.773 mmol) CuI werden in 40 ml THF gelöst. Es wird auf -78 °C gekühlt und 4.078 ml (6.931 mmol) Vinylmagnesiumchlorid zugetropft. Nach 30 min werden bei -78 °C 490 mg (1.386 mmol) (2*S*)-N-((2*S*)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77a**) in 5 ml THF gelöst zugegeben. Nach 24 h wird die Reaktion bei einem Umsatz von ca. 50 % abgebrochen. Es wird mit H₂O gequenchet und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, anschließend wird das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 4:1) können 220 mg (45 %) (2*S*)-N-((2*S*)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77a**), 120 mg (45 %) (4*S*)-4-Allyloxy-nona-1,8-dien-5-on (**90a**) und 120 mg (40 %) (2*S*)-Bornane-10,2-sultam (**62**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4*S*)-4-Allyloxy-3-vinyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**89a**)

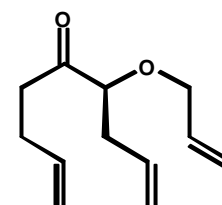
GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 195 ($M^+ + 1$, <5), 177 (15), 137 (60), 93 (40), 81 (50), 67 (50), 55 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3 465 bw, 3079 w, 2923 m, 1088 m, 995 m, 921 s, 805 w. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C: 74.2 %, H: 9.3 %, gefunden: C: 73.6 %, H: 9.2 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.00 (dd, 1H, $J = 17.3$,



10.8, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.96 (dd, 1H, $J = 17.3$, 10.8, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.90-5.80 (2H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.34 (dd, 1H, $J = 17.3$, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.33 (dd, 1H, $J = 17.3$, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.21 (dddd, 1H, $J = 17.3$, 1.5, 1.5, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.17 (dd, 1H, $J = 10.8$, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.17 (dd, 1H, $J = 10.8$, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.12 (dddd, 1H, $J = 10.3$, 1.5, 1.5, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.06 (dddd, 1H, $J = 17.3$, 1.5, 1.5, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.00 (dddd, 1H, $J = 10.0$, 1.5, 1.5, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.11 (dddd, 1H, $J = 12.5$, 5.5, 1.5, 1.5, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 4.02 (dddd, 1H, $J = 12.5$, 5.5, 1.5, 1.5, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.30 (dd, 1H, $J = 8.5$, 3.5, $\text{HC}-\text{O}$), 2.45 (bs, 1H, $\text{HO}-$), 2.36 (dm, 1H, $J = 14.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{O}$), 2.24 (dm, 1H, $J = 14.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{O}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.1, 139.1, 135.9, 134.7 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 116.8, 116.7, 114.4, 114.4 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 84.6 ((1), $\text{CH}-\text{O}$), 78.1 ((0), $\text{C}-\text{OH}$), 73.3 ((2), CH_2-O), 35.3 ((2), $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}$). $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ für (*S*)-(**89a**) (DCM, $c = 1.90$) = -12.8° . $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ für (*R*)-(**89a**) (DCM, $c = 1.10$) = $+13.3^\circ$.

Spektroskopische Daten: (4*S*)-4-Allyloxy-nona-1,8-dien-5-on (**90a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 195 ($M^+ + 1$, 5%), 137 (55), 55 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2962 s, 1719 s, 1261 s, 803 s. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.86 (dddd, 1H, $J = 17.5$, 10.5, 5.7, 5.3, $=\text{HC}-\text{CH}_2-\text{O}$), 5.81-5.70 (2H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.26 (dm, 1H, $J = 17.2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$),



5.17 (dm, 1H, $J = 10.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.08 (dm, 1H, $J = 17.0$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.04 (dm, 1H, $J = 10.2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.01 (dm, 1H, $J = 17.2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.94 (dm, 1H, $J = 10.2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.01 (ddm, 1H, $J = 12.7$, 5.5, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.93 (ddm, 1H, $J = 12.7$, 5.7, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.79 (dd, 1H, $J = 6.2$, 6.2, $\text{HC}-\text{O}$), 2.62-2.25 (6H, $\text{H}_2\text{C}-$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 211.4 ((0), $\text{C}=\text{O}$), 137.1, 133.9, 133.0 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 117.9, 117.6, 115.2 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 84.2 ((1), $\text{CH}-\text{O}$), 71.3 ((2), CH_2-O), 37.3, 36.4, 27.0 ((2), CH_2-). $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ (DCM, $c = 1.35$) = -27.4° .

V142 versuchte Darstellung von (*R*)-4-Methyl-3-vinyl-hepta-1,6-dien-3-ol (89g**)**

Ansatz A: 400 mg (1.460 mmol) (4*S*)-4-Benzyl-3-((2*R*)-2-methyl-pent-4-enoyl)-oxazolidin-2-on (**76c**)
3.013 ml (5.122 mmol) Vinylmagnesiumchlorid

Durchführung: analog AAV2 ; 30 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) kann kein Produkt, sondern 248 mg (56 %) (2*S*)-Acrylsäure-2-((2*R*)-2-methyl-pent-4-enoylamino)-3-phenyl-propylester (**91b**) isoliert werden.

Ansatz B:

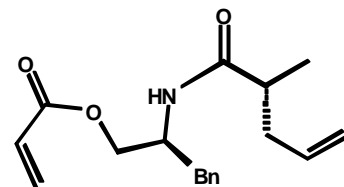
800 mg	(2.927 mmol)	(4 <i>S</i>)-4-Benzyl-3-((2 <i>R</i>)-2-methyl-pent-4-enoyl)-oxazolidin-2-on (76c)
6.026 ml	(10.244 mmol)	Vinylmagnesiumchlorid
4.362 g	(11.707 mmol)	CeCl ₃ *7H ₂ O

Durchführung: analog AAV18 ; 45 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) kann kein Produkt, sondern 500 mg (57 %) (2*S*)-Acrylsäure-2-((2*R*)-2-methyl-pent-4-enoylamino)-3-phenyl-propylester (**91b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2*S*)-Acrylsäure-2-((2*R*)-2-methyl-pent-4-enoylamino)-3-phenyl-propylester (**91b**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 302 (M⁺+1, 100), 230 (20), 138 (40), 114 (30), 91 (30), 69 (65), 55 (70). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3287 s, 2965 w, 1725 s, 1648 s, 1552 m, 1299 m, 1211 m, 700 m. **Elementaranalyse** berechnet für C₁₈H₂₃O₃N: C: 71.7 %, H: 7.7 %, N: 4.7 %, gefunden: C: 71.7 %, H: 7.6 %, N: 4.6 %.



Schmelzpunkt: 107 °C. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.25-7.12 (5H, Ph), 6.37 (dd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, H₂C=CH), 6.08 (dd, 1H, *J* = 17.3, 10.3, HC=CH₂), 5.82 (dd, 1H, *J* = 10.3, 1.5, H₂C=CH), 5.60-5.52 (m, 2H, HN-, HC=CH₂), 4.94 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.8, 1.8, 1.8, H₂C=CH), 4.90 (dddd, 1H, *J* = 10.3, 1.8, 1.8, 1.8, H₂C=CH), 4.42 (m, 1H, HC-N), 4.13 (dd, 1H, *J* = 11.5, 5.8, H₂C-O), 4.05 (dd, 1H, *J* = 11.5, 4.5, H₂C-O), 2.83 (dd, 1H, *J* = 13.8, 6.5, H₂C-Ph), 2.75 (dd, 1H, *J* = 13.8, 7.8, H₂C-Ph), 2.23 (ddm, 1H, *J* = 13.8, 7.3, H₂C-CH-CH₃), 2.12 (dm, 1H, *J* = 6.8, HC-CH₃), 2.00 (ddm, 1H, *J* = 13.8, 6.3, H₂C-CH-CH₃), 1.02 (d, 3H, *J* = 6.8, H₃C-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 175.3, 166.2 ((O), C=O), 136.9 ((O), Ph), 135.7 ((1), CH=CH₂), 131.6 ((2), CH₂=CH), 129.2, 128.6, 127.9, 126.8, ((1), Ph, CH=CH₂), 116.8 ((2), CH₂=CH), 64.9 ((2), CH₂-O), 49.4 ((1), CH-N), 41.3 ((1), CH-CH₃), 38.2, 37.6 ((2), CH₂-), 17.3 ((3), CH₃-). [α]_D²² (DCM, c = 1.40) = -28.9 °.

V143 versuchte Darstellung von 3-((*R*)-1-Methyl-2-phenyl-ethyl)-penta-1,4-dien-3-ol (89h)

Ansatz A: 560 mg (1.503 mmol) (4*S*)-4-Benzyl-3-((2*R*)-2-methyl-3-phenylpropanoyl)-oxazolidin-2-on (**76d**)
3.09 ml (5.26 mmol) Vinylmagnesiumchlorid

Durchführung: analog AAV2 ; 20 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) kann kein Produkt, sondern 405 mg (66 %) (2*S*)-Acrylsäure-2-((2*R*)-2-methyl-3-phenylpropanoylamino)-3-phenylpropylester (**91c**) isoliert werden.

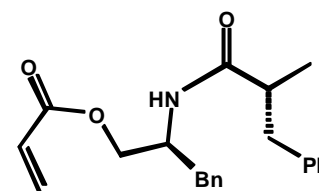
Ansatz B: 560 mg (1.503 mmol) (4*S*)-4-Benzyl-3-((2*R*)-2-methyl-3-phenylpropanoyl)-oxazolidin-2-on (**76d**)
3.09 ml (5.26 mmol) Vinylmagnesiumchlorid
2.24 g (6.012 mmol) CeCl₃*7H₂O

Durchführung: analog AAV18 ; 18 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) kann kein Produkt, sondern 408 mg (67 %) (2*S*)-Acrylsäure-2-((2*R*)-2-methyl-3-phenylpropanoylamino)-3-phenylpropylester (**91c**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (2*S*)-Acrylsäure-2-((2*R*)-2-methyl-3-phenylpropanoylamino)-3-phenylpropylester (**91c**)

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 352 (M⁺+1, 40), 280 (30), 188 (60), 119 (30), 91 (100), 55 (50). **IR** (Pressling, KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3298 s, 2964 w, 1726 s, 1648 s, 1545 m, 1409 m, 1300 m, 1216 m, 703 s. **Elementaranalyse** berechnet für C₂₂H₂₅O₃N: C: 75.1 %, H: 7.2 %, N: 4.0 %, gefunden: C: 74.5 %, H: 7.2 %, N: 3.9 %.



Schmelzpunkt: 89 °C. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.24-7.08 (8H, Ph), 6.94-6.90 (2H, Ph), 6.31 (dd, 1H, *J* = 17.3, 1.3, H₂C=CH), 6.02 (dd, 1H, *J* = 17.3, 10.3, HC=CH₂), 5.79 (dd, 1H, *J* = 10.3, 1.3, H₂C=CH), 5.34 (d, 1H, *J* = 8.3, HN-), 4.33 (m, 1H, HC-N), 3.99 (dd, 1H, *J* = 11.5, 6.0, H₂C-O), 4.96 (dd, 1H, *J* = 11.5, 4.3, H₂C-O), 2.83 (dd, 1H, *J* = 13.8, 8.8, H₂C-Ph), 2.68 (dd, 1H, *J* = 13.8, 5.3, H₂C-Ph), 2.57 (dd, 1H, *J* = 13.8, 6.3, H₂C-Ph), 2.45 (dd, 1H, *J* = 13.8, 8.0, H₂C-Ph), 2.31 (dm, 1H, *J* = 7.0, HC-CH₃), 1.07 (d, 3H, *J* = 7.0, H₃C-).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 175.1, 166.1 ((0), C=O), 139.8, 136.7 ((0), Ph), 131.5 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 129.2, 129.0, 128.6, 128.4, 127.8, 126.7, 126.3, ((1), Ph, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 64.4 ((2), $\text{CH}_2\text{-O}$), 49.6 ((1), CH-N), 44.0 ((1), CH-CH_3), 40.4, 37.2 ((2), $\text{CH}_2\text{-}$), 17.7 ((3), $\text{CH}_3\text{-}$). $[\alpha]_D^{22}$ (DCM, $c = 1.06$) = -39.5° .

V144 Darstellung von (4S)-4-Methoxy-3-vinyl-hepta-1,6-dien-3-ol (89b)

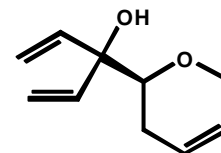
Ansatz: 0.66 g (2.016 mmol) (2S)-N-((2S)-2-Methoxy-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (77f)
4.15 ml (8.063 mmol) Vinylmagnesiumchlorid
3.00 g (8.063 mmol) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Durchführung: analog AAV18 ; 24 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 239 mg (70 %) (4S)-4-Methoxy-3-vinyl-hepta-1,6-dien-3-ol (89b) und 378 mg (87 %) (2S)-Bornane-10,2-sultam (62) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4S)-4-Methoxy-3-vinyl-hepta-1,6-dien-3-ol (89b)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 167 ($\text{M}^+ - 1$, <5), 151 (40), 119 (95), 85 (100), 55 (45). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3479 bm, 2933 m, 1413 w, 1102 s, 922 s, 799 w. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.98 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.8$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.95 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.8$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.86 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.3, 7.0, 7.0$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.34 (dm, 1H, $J = 17.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.34 (dm, 1H, $J = 17.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.17 (dm, 1H, $J = 17.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.17 (dm, 1H, $J = 10.8$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.07 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.01 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 3.41 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-O}$), 3.14 (dd, 1H, $J = 7.5, 3.8$, HC-O), 2.40-2.32 (2H, HO- , $\text{H}_2\text{C-CH}=\text{CH}_2$), 2.21 (dm, 1H, $J = 14.8$, $\text{H}_2\text{C-CH}=\text{CH}_2$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.0, 139.0, 135.9 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 116.7, 114.5, 114.5 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 86.7 ((1), CH-O), 78.1 ((0), C-OH), 60.3 ((3), $\text{CH}_3\text{-O}$), 35.0 ((2), $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$). $[\alpha]_D^{23}$ (DCM, $c = 1.52$) = -10.7° .



V145 Darstellung von (4S)-4-Methoxy-5-phenyl-3-vinyl-pent-1-en-3-ol (89c)

Ansatz: 0.67 g (2.023 mmol) (2S)-N-((2S)-2-Methoxy-3-phenyl-propanoyl)-

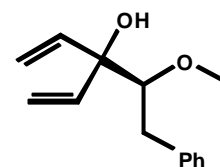
bornane-10,2-sultam (**77g**)
 3.65 ml (6.21 mmol) Vinylmagnesiumchlorid
 2.65 g (7.10 mmol) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Durchführung: analog AAV18 ; 22 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 281 mg (73 %) (4*S*)-4-Methoxy-5-phenyl-3-vinyl-pent-1-en-3-ol (**89c**) und 352 mg (92 %) (2*S*)-Bornane-10,2-sultam (**62**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (4*S*)-4-Methoxy-5-phenyl-3-vinyl-pent-1-en-3-ol (**89c**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 217 ($M^+ - 1$, <5), 169 (100), 135 (10), 91 (10). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3470 (broad), 2931 (s), 1496 (m), 1454 (m), 1105 (s), 924 (m), 700 (s). **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.30-7.19 (5H, Ph), 6.08 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.8$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 6.05 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.8$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.43 (dd, 1H, $J = 17.3, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.42 (dd, 1H, $J = 17.3, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.26 (dd, 1H, $J = 10.8, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.24 (dd, 1H, $J = 10.8, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 3.32 (dd, 1H, $J = 9.8, 2.8$, $\text{HC}-\text{O}$), 3.10 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$), 2.94 (dd, 1H, $J = 14.3, 2.8$, $\text{H}_2\text{C}-\text{Ph}$), 2.67 (dd, 1H, $J = 14.3, 9.8$, $\text{H}_2\text{C}-\text{Ph}$), 2.46 (bs, 1H, $\text{HO}-$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.1 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 139.7 ((0), Ph), 139.1 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 129.4, 128.3, 126.0 ((1), Ph), 114.6, 114.6 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 88.8 ((1), $\text{CH}-\text{O}$), 78.2 ((0), $\text{C}-\text{OH}$), 61.1 ((3), CH_3-O), 37.1 ((2), CH_2-Ph).



V146 Darstellung von 3-((2*S*)-3,6-Dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-penta-1,4-dien-3-ol (**89d**)

Ansatz A: 0.60 g (1.832 mmol) (2*S*)-*N*-((1*S*)-1-(3,6-Dihydro-2*H*-pyran)-methanoyl)-bornane-10,2-sultam (**80a**)
 3.77 ml (6.41 mmol) Vinylmagnesiumchlorid
 2.73 g (7.33 mmol) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Durchführung: analog AAV18 ; 20 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 189 mg (62 %) 3-((2*S*)-3,6-Dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-penta-1,4-dien-3-ol (**89d**) und 305 mg (77 %) (2*S*)-Bornane-10,2-sultam (**62**) isoliert werden.

Ansatz B: 0.305 g (2.023 mmol) (4*S*)-4-Allyloxy-3-vinyl-hepta-1,6-dien-3-ol
(**89a**)
77 mg (6 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml DCM

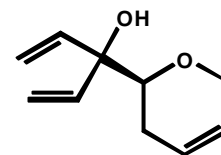
Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 119 mg (46 %) 3-((2*S*)-3,6-Dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-penta-1,4-dien-3-ol (**89d**) und 65 mg (25 %) ((2*S*,3*S*)-2-Allyl-3-Hydroxy-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-essigsäureethylester (**93b**) (dr = (2*S*,3*S*):(2*S*,3*R*) = 3:1) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: 3-((2*S*)-3,6-Dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-penta-1,4-dien-3-ol (**89d**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 167 ($M^+ + 1$, <5), 83 (70), 55 (100). **IR**

(Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3477 *bm*, 2938 *m*, 1727 *m*, 1092 *s*, 924 *m*, 800 *w*, 656 *m*.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.97 (dd, 1H, $J = 17.3$, 10.8, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.92 (dd, 1H, $J = 17.3$, 10.8, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.78 (dm, 1H, $J = 10.0$, H_4/H_5), 5.65 (dm, 1H, $J = 10.0$, H_4/H_5), 5.36 (dd, 1H, $J = 17.3$, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.35 (dd, 1H, $J = 17.3$, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.19 (dd, 1H, $J = 10.8$, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.18 (dd, 1H, $J = 10.8$, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.21 (dm, 1H, $J = 16.3$, H_6), 4.16 (dm, 1H, $J = 16.3$, H_6), 3.48 (dd, 1H, $J = 10.8$, 3.3, H_2), 2.61 (bs, 1H, $\text{HO}-$), 2.22 (*m*, 1H, H_3), 1.91 (dm, 1H, $J = 17.5$, H_3). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 139.8, 138.2 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 125.6, 124.2 ((1), C_4 , C_5), 115.0, 114.6 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 78.2 ((1), C_2), 76.8 ((0), $\text{C}-\text{OH}$), 66.5 ((2), C_6), 25.0 ((2), C_3). [α]_D²⁴ (DCM, $c = 1.12$) = -103.6°.



V147 Darstellung von (*R*)-3-Vinyl-4-allyloxymethyl-1,6-dien-3-ol (**89e**) und (*R*)-4-Allyloxymethyl-nona-1,8-dien-5-on (**90e**)

Ansatz: 1.09 g (2.97 mmol) (2*S*)-*N*-((2*R*)-2-Allyloxymethyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77k**)
6.11 ml (mmol) Vinylmagnesiumchlorid

Durchführung: analog AAV2 ; 20 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 412 mg (68 %) einer 1:1 Mischung von (*R*)-3-Vinyl-4-allyloxymethyl-1,6-dien-3-ol (**89e**) und (*R*)-4-Allyloxymethyl-

nona-1,8-dien-5-on (**90e**), und 542 mg (85 %) (2*S*)-Bornane-10,2-sultam (**62**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: für 1:1 Mischung von **89e** und **90e**

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.92 (dd, 1H, *J* = 17.3, 10.8, HC=CH₂), 5.84-5.64 (6H, HC=CH₂), 5.34 (dd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, H₂C=CH), 5.32 (dd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, H₂C=CH), 5.21 (dddd, 1H, *J* = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, H₂C=CH), 5.20 (ddm, 1H, *J* = 10.8, 1.5, H₂C=CH), 5.16-5.10 (4H, H₂C=CH), 5.03-4.96 (5H, H₂C=CH), 4.93 (dm, 1H, *J* = 10.3, H₂C=CH), 3.92-3.86 (4H, H₂C-O), 3.61 (dd, 1H, *J* = 9.3, 2.8, H₂C-O), 3.55-3.44 (3H, H₂C-O), 2.85 (m, 1H, H₂C- oder HC-CH₂), 2.63-2.48 (3H, H₂C- oder HC-CH₂), 2.35-2.25 (4H, H₂C-), 2.17-2.06 (2H, H₂C- und HO-), 1.68 (m, 1H, H₂C-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 211.5 ((0), C=O), 142.7, 140.3, 137.3, 137.2, 135.0, 134.4, 134.3 ((1), CH=CH₂), 117.2, 117.1, 116.9, 116.3, 115.0, 113.7, 113.0 ((2), CH₂=CH), 78.7 ((0), C-OH), 72.2, 72.1, 70.7, 69.5 ((2), CH₂-O), 51.6, 45.5 ((1), CH-C=O), 42.6, 32.7, 30.3, 27.2 ((2), CH₂-CH-O).

V148 versuchte Darstellung von (S)-4-Methyl-3-vinyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**89g**)

Ansatz A: 575 mg (1.852 mmol) (2*S*)-N-((2*S*)-2-Methyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77d**)
3.27 ml (6.351 mmol) Vinylmagnesiumchlorid

Durchführung: analog AAV2 ; 24 ml THF

Aufarbeitung: DC-Kontrolle zeigt nur nicht umgesetztes Edukt

Ansatz B: 575 mg (1.852 mmol) (2*S*)-N-((2*S*)-2-Methyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77d**)
3.81 ml (7.409 mmol) Vinylmagnesiumchlorid
2.76 g (6.483 mmol) CeCl₃*7H₂O

Durchführung: analog AAV18 ; 24 ml THF

Aufarbeitung: DC-Kontrolle zeigt nur nicht umgesetztes Edukt

V149 versuchte Darstellung von (S)-4-Benzyl-3-vinyl-hepta-1,6-dien-3-ol (**89i**)

Ansatz A: 410 mg (1.058 mmol) (2*S*)-N-((2*S*)-2-Benzyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77h**)

1.87 ml (3.174 mmol) Vinylmagnesiumchlorid

Durchführung: analog AAV2 ; 30 ml THF

Aufarbeitung: DC-Kontrolle zeigt nur nicht umgesetztes Edukt

Ansatz B: 905 mg (2.335 mmol) (2*S*)-N-((2*S*)-2-Benzyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77h**)

4.81 ml (8.174 mmol) Vinylmagnesiumchlorid

3.48 g (9.341 mmol) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Durchführung: analog AAV18 ; 28 ml THF

Aufarbeitung: DC-Kontrolle zeigt nur nicht umgesetztes Edukt

V150 Darstellung von (3*S*)-3-Allyloxy-4-hydroxy-4-vinyl-hex-5-en-säureethylester (**89f**) und (3*S*)-3-Allyloxy-4-oxo-oct-7-en-säureethylester (**90f**)

Ansatz: 1.505 g (3.767 mmol) (2*S*)-N-((2*S*)-2-Allyloxy-3-ethoxycarbonyl-propanoyl)-bornane-10,2-sultam (**77b**)

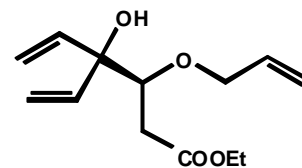
4.655 ml (7.911 mmol) Vinylmagnesiumchlorid

Durchführung: analog AAV2 ; 2.1 *equ.* Vinylmagnesiumchlorid ; 40 ml Et_2O

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 389 mg (43 %) (3*S*)-3-Allyloxy-4-hydroxy-4-vinyl-hex-5-en-säureethylester (**89f**), 154 mg (17 %) (3*S*)-3-Allyloxy-4-oxo-oct-7-en-säureethylester (**90f**) und 810 mg (100 %) (2*S*)-Bornane-10,2-sultam (**62**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (3*S*)-3-Allyloxy-4-hydroxy-4-vinyl-hex-5-en-säureethylester (**89f**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 241 ($M^+ + 1$, <5), 157 (10), 115 (80), 83 (40), 55 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3503 bw, 2983 w, 1732 s, 1307 m, 1182 m, 926 m. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$: C: 64.5 %, H: 8.4 %, gefunden: C: 64.4 %, H: 8.1 %. **¹H-**

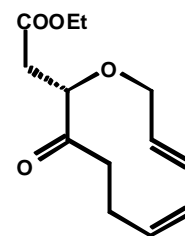


NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.98 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.8$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.89 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.8$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.79 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.3, 5.8, 5.8$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.33 (dd, 1H, $J =$

17.3, 1.3, $H_2C=CH$), 5.32 (dd, 1H, $J = 17.3, 1.3, H_2C=CH$), 5.18 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.5, 1.5, 1.5, H_2C=CH$), 5.16 (dd, 1H, $J = 10.8, 1.3, H_2C=CH$), 5.13 (dd, 1H, $J = 10.8, 1.3, H_2C=CH$), 5.08 (dddd, 1H, $J = 10.3, 1.5, 1.5, 1.5, H_2C=CH$), 4.14-4.02 (4H, H_2C-O), 3.81 (dd, 1H, $J = 8.0, 4.0, HC-O$), 2.62 (dd, 1H, $J = 16.1, 4.0, H_2C-C=O$), 2.46 (bs, 1H, $HO-$), 2.42 (dd, 1H, $J = 16.1, 8.0, H_2C-C=O$), 1.20 (t, 3H, $J = 7.3, H_3C-CH_2$). $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 172.3 ((0), $C=O$), 139.8, 138.8, 134.5 ((1), $CH=CH_2$), 116.9, 114.7, 114.6 ((2), $CH_2=CH$), 81.1 ((1), $CH-O$), 77.7 ((0), $C-OH$), 73.2, 60.6 ((2), CH_2-O), 36.1 ((2), $CH_2-C=O$), 14.1 ((3), CH_3-). $[a]_D^{25}$ (DCM, $c = 1.10$) = -22.1 °.

Spektroskopische Daten: (3*S*)-3-Allyloxy-4-oxo-oct-7-en-säureethylester (**90f**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 241 ($M^+ + 1$, <5), 157 (20), 138 (40), 115 (100), 71 (30), 55 (80). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2981 m, 2931 m, 1729 s, 1373 m, 1184 m, 995 m, 921 m. **Elementaranalyse** berechnet für $C_{13}H_{20}O_4$: C: 64.5 %, H: 8.4 %, gefunden: C: 64.4 %, H: 8.4 %. ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.84 (dddd, 1H, $J = 17.1, 10.5, 5.8, 5.8, HC=CH_2$), 5.76 (dddd, 1H, $J = 17.1, 10.3, 6.5, 6.5, HC=CH_2$), 5.24 (dm, 1H, $J = 17.1, H_2C=CH$), 5.16 (dm, 1H, $J = 10.5, H_2C=CH$), 4.99 (dm, 1H, $J = 17.1, H_2C=CH$), 4.92 (dm, 1H, $J = 10.3, H_2C=CH$), 4.11 (dd, 1H, $J = 6.5, 5.3, HC-O$), 4.10 (q, 2H, $J = 7.0, H_2C-CH_3$), 4.03 (dm, 2H, $J = 6.5, H_2C-CH-O$), 2.80-2.55 (4H, H_2C-), 2.28 (ddm, 2H, $J = 14.8, 7.0, H_2C-$), 1.20 (t, 3H, $J = 7.0, H_3C-CH_2$). $^{13}C-NMR$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 210.2, 170.3 ((0), $C=O$), 137.0, 133.7 ((1), $CH=CH_2$), 117.9, 115.2 ((2), $CH_2=CH$), 80.5 ((1), $CH-O$), 71.8, 60.8 ((2), CH_2-O), 37.6, 36.8, 27.0 ((2), CH_2-), 14.0 ((3), CH_3-). $[a]_D^{25}$ (DCM, $c = 1.10$) = -19.4 °.



V151 Darstellung von (S)- und (R)-4-Allyl-5-allyloxy-octa-1,7-dien-4-ol (92a)

Ansatz A: 500 mg (1.34 mmol) (2*S*)-N-((2*S*)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77a**)
 0.45 ml (5.37 mmol) Allylbromid
 0.13 g (5.37 mmol) Magnesium

Durchführung: analog AAV19 ; 30 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 286 mg (96 %) (S)-4-Allyl-5-allyloxy-

octa-1,7-dien-4-ol (**92a**) und 243 mg (84 %) (2*S*)-Bornane-10,2-sultam (**62**) isoliert werden.

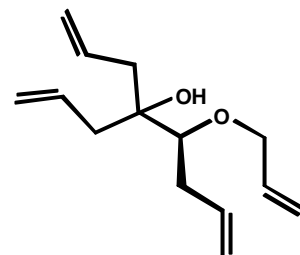
Ansatz B: 600 mg (1.90 mmol) (4*S*)-3-((2*R*)-2-Allyloxy-pent-4-enoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (**76b**)
 0.64 ml (7.61 mmol) Allylbromid
 185 mg (7.61 mmol) Magnesium

Durchführung: analog AAV19 ; 40 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 320 mg (76 %) (*R*)-4-Allyl-5-allyloxy-octa-1,7-dien-4-ol (**92a**) und 270 mg (80 %) (4*S*)-4-Benzyl-oxazolidin-2-on (**59b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (*S*)-4-Allyl-5-allyloxy-octa-1,7-dien-4-ol (**92a**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 221 ($M^+ - 1$, <5), 205 (100), 177 (40), 149 (20), 91 (20). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3483 bw, 3078 m, 2926 m, 1640 m, 1261 m, 1087 m, 998 m, 925 s, 804 m. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.95-5.81 (4H, $\text{HC}=\text{CH}_2$),



5.23 (dddd, 1H, $J = 17.3, 1.8, 1.8, 1.8$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.14-5.03 (6H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.02 (dm, 1H, $J = 10.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.18 (dddd, 1H, $J = 12.5, 5.3, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.97 (dddd, 1H, $J = 12.5, 5.8, 1.5, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.29 (dd, 1H, $J = 8.0, 3.5$, $\text{HC}-\text{O}$), 2.43-2.29 (3H, $\text{H}_2\text{C}-$), 2.31 (ddm, 1H, $J = 13.5, 7.0$, $\text{H}_2\text{C}-$), 2.27 (bs, 1H, $\text{HO}-$), 2.24 (ddm, 1H, $J = 14.3, 7.5$, $\text{H}_2\text{C}-$), 2.12 (dd, 1H, $J = 14.3, 8.0$, $\text{H}_2\text{C}-$). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 136.1, 134.8, 133.9, 133.7 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 118.3, 118.0, 116.7, 116.4 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 83.4 ((1), $\text{CH}-\text{O}$), 75.7 ((0), $\text{C}-\text{OH}$), 73.0 ((2), CH_2-O), 40.8, 40.0, 34.9 ((2), CH_2-). $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ für (*S*)-(**92a**) (DCM, $c = 1.45$) = +30.3°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ für (*R*)-(**92a**) (DCM, $c = 1.25$) = -28.3°.

V152 Darstellung von (*S*)- und (*R*)-4-Allyl-5-methyl-octa-1,7-dien-4-ol (**92b**)

Ansatz A: 1.50 g (4.83 mmol) (2*S*)-*N*-((2*S*)-2-Methyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (**77d**)
 1.64 ml (19.33 mmol) Allylbromid
 470 mg (19.33 mmol) Magnesium

Durchführung: analog AAV19 ; 50 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 729 mg (83 %) (*S*)-4-Allyl-5-methyl-octa-1,7-dien-4-ol (**92b**) und 923 mg (89 %) (*2S*)-Bornane-10,2-sultam (**62**) isoliert werden.

Ansatz B:

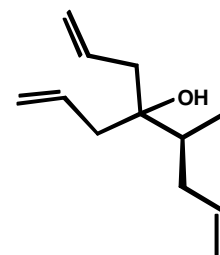
4.21 g	(15.40 mmol)	(4 <i>S</i>)-4-Benzyl-3-((2 <i>R</i>)-2-methyl-pent-4-enoyl)-oxazolidin-2-on (76c)
0.64 ml	(7.61 mmol)	Allylbromid
185 mg	(7.61 mmol)	Magnesium

Durchführung: analog AAV19 ; 50 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 1.94 g (70 %) (*R*)-4-Allyl-5-methyl-octa-1,7-dien-4-ol (**92b**) und 2.40 g (88 %) (4*S*)-4-Benzyl-oxazolidin-2-on (**59b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (*S*)-4-Allyl-5-methyl-octa-1,7-dien-4-ol (**92b**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 179 (M^+-1 , <5), 163 (5), 139 (100), 69 (40). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3485 br , 3076 s , 2977 s , 2937 s , 1640 s , 1383 m , 996 s , 911 s . **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.92-5.81 (2H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.70 (ddm, 1H, $J = 17.3, 10.3$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.13 (dm, 1H, $J = 10.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.13 (dm, 1H, $J = 10.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.09 (dm, 1H, $J = 17.8$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.09 (dm, 1H, $J = 17.8$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.00 (dm, 1H, $J = 17.3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.97 (dm, 1H, $J = 10.8$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 2.43 (m, 1H, $\text{H}_2\text{C}-$), 2.32-2.25 (2H, $\text{H}_2\text{C}-$), 2.23-2.17 (2H, $\text{H}_2\text{C}-$), 1.76 (dm, 1H, $J = 13.3$, $\text{H}_2\text{C}-$), 1.64 (dqm, 1H, $J = 7.0$, 2.8, $\text{HC}-\text{CH}_3$), 1.57 (bs, 1H, $\text{HO}-$), 0.89 (d, 3H, $J = 7.0$, $\text{H}_3\text{C}-$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 138.2, 133.9, 133.8 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 118.6, 118.6, 115.7 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 75.4 ((0), $\text{C}-\text{OH}$), 41.4, 40.6 ((2), CH_2-), 40.1 ((1), $\text{CH}-\text{CH}_3$), 35.5 ((2), CH_2-), 13.6 ((3), CH_3-). $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ für (*S*)-(**92b**) (DCM, $c = 1.00$) = -3.2°. $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ für (*R*)-(**92b**) (DCM, $c = 1.20$) = +4.3°.



V153 Darstellung von (*R*)-4-Allyl-2-benzyl-hex-5-en-3-ol (**92c**)

Ansatz:

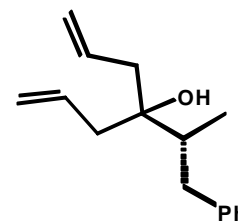
530 mg	(1.64 mmol)	(4 <i>S</i>)-4-Benzyl-3-((2 <i>R</i>)-2-methyl-3-phenyl-propanoyl)-oxazolidin-2-on (76d)
0.56 ml	(6.56 mmol)	Allylbromid
159 mg	(6.56 mmol)	Magnesium

Durchführung: analog AAV19 ; 30 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 309 mg (82 %) (*R*)-4-Allyl-2-benzyl-hex-5-en-3-ol (**92c**) und 240 mg (83 %) (4*S*)-4-Benzyl-oxazolidin-2-on (**59b**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (*R*)-4-Allyl-2-benzyl-hex-5-en-3-ol (**92c**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 231 ($M^+ + 1$, <5), 225 (10), 189 (100), 171 (70), 119 (80), 91 (25). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3476 *bm*, 2976 *s*, 2937 *s*, 1639 *m*, 999 *s*, 914 *s*, 711 *s*. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.31-7.26 (2H, Ph), 7.21-7.16 (3H, Ph), 6.02-5.89 (2H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.22 (*dm*, 1H, $J = 10.0$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.20 (*dm*, 1H, $J = 17.1$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.18 (*dm*, 1H, $J = 10.0$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.17 (*dm*, 1H, $J = 17.0$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 3.12 (*dd*, 1H, $J = 13.0$, 2.5, $\text{H}_2\text{C}-\text{Ph}$), 2.41 (*dm*, 2H, $J = 14.0$, $\text{H}_2\text{C}-$), 2.33 (*dd*, 2H, $J = 14.0$, 7.5, $\text{H}_2\text{C}-$), 2.19 (*dd*, 1H, $J = 13.0$, 11.3, $\text{H}_2\text{C}-\text{Ph}$), 1.89 (*dqd*, 1H, $J = 11.3$, 7.0, 2.5, $\text{HC}-\text{CH}_3$), 1.67 (*bs*, 1H, *HO-*), 0.84 (*d*, 3H, $J = 7.0$, $\text{H}_3\text{C}-$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 141.8 ((0), Ph), 133.9, 133.7 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 129.1, 128.2, 125.7 ((1), Ph), 118.8, 118.7 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 75.3 ((0), *C-OH*), 42.8 ((1), $\text{CH}-\text{CH}_3$), 41.3, 40.8, 37.2 ((2), CH_2-), 13.2 ((3), CH_3-). $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ (DCM, $c = 1.70$) = -2.5 °.



V154 Darstellung von (*S*)-4-Allyl-5-methoxy-octa-1,7-dien-4-ol (**92d**)

Ansatz:

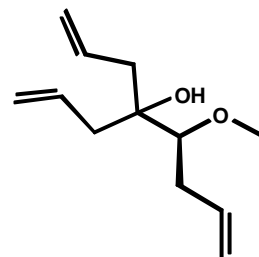
590 mg	(1.804 mmol)	(2 <i>S</i>)- <i>N</i> -((2 <i>S</i>)-2-Methoxy-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (77f)
0.61 ml	(7.21 mmol)	Allylbromid
175 mg	(7.21 mmol)	Magnesium

Durchführung: analog AAV19 ; 30 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 302 mg (85 %) (*S*)-4-Allyl-5-methoxy-octa-1,7-dien-4-ol (**92d**) und 320 mg (82 %) (2*S*)-Bornane-10,2-sultam (**62**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (*S*)-4-Allyl-5-methoxy-octa-1,7-dien-4-ol (**92d**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 195 (M^+ -1, <5), 179 (20), 147 (40), 137 (50), 85 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3480 bm, 2978 m, 2935 m, 1639 m, 1437 m, 1098 s, 914 s. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.95-5.80 (3H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.13-5.07 (4H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.06 (dm, 1H, J = 17.8, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.03 (dm, 1H, J = 17.0, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 3.42 (s, 3H, H_3C -), 3.12 (dd, 1H, J = 8.3, 3.5, HC-O), 2.41-2.32 (3H, H_2C -), 2.27 (dm, 1H, J = 9.0, H_2C -), 2.23 (bs, 1H, HO -), 2.21 (dm, 1H, J = 8.3, H_2C -), 2.10 (dd, 1H, J = 14.1, 8.3, H_2C -). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 136.1, 133.9, 133.6 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 118.3, 118.0, 116.6 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 85.1 ((1), CH-O), 75.8 ((0), C-OH), 60.0 ((2), $\text{CH}_3\text{-O}$), 40.7, 39.9, 34.6 ((2), CH_2 -). $[\alpha]_D^{22}$ (DCM, c = 1.25) = +23.3 °.



V155 Darstellung von (*S*)-4-Allyl-5-benzyl-octa-1,7-dien-4-ol (**92e**)

Ansatz:

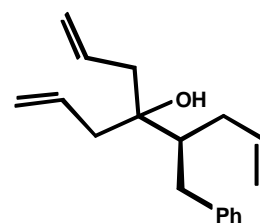
500 mg	(1.34 mmol)	(2 <i>S</i>)- <i>N</i> -((2 <i>S</i>)-2-Benzyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (77h)
0.45 ml	(5.37 mmol)	Allylbromid
131 mg	(5.37 mmol)	Magnesium

Durchführung: analog AAV19 ; 30 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 220 mg (64 %) (*S*)-4-Allyl-5-benzyl-octa-1,7-dien-4-ol (**92e**) und 240 mg (83 %) (2*S*)-Bornane-10,2-sultam (**62**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (*S*)-4-Allyl-5-benzyl-octa-1,7-dien-4-ol (**92e**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 256 (M^+ , 40), 244 (90), 216 (90), 135 (100), 93 (50), 57 (50). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3480 bm, 3079 m, 2934 s, 1643 s, 925 s. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.27-7.22 (2H, Ph), 7.19-7.14 (3H, Ph), 5.96-5.84 (2H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.71 (dddd, 1H, J = 17.1, 10.0, 7.0, 7.0, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.17 (dm, 1H, J = 17.1, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.12 (dm, 1H, J = 10.0, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.12 (dm, 1H, J = 17.1, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.10 (dm, 1H, J = 10.0, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.94 (ddm, 1H, J = 17.1, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.90 (dm, 1H, J = 10.0, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 2.98 (dd, 1H, J = 13.8, 3.8, $\text{H}_2\text{C-Ph}$), 2.44 (dd, 1H, J = 14.1, 9.8, H_2C -), 2.39 (dd, 2H, J = 14.1, 7.3, H_2C -), 2.34-2.23 (3H, HC-COH , H_2C -), 2.08 (dm, 1H, J = 14.3, H_2C -), 1.98 (dm, 1H, J = 14.3, H_2C -), 1.73 (bs, 1H, HO -). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 141.6



((0), Ph), 138.4, 133.9, 133.8 ((1), CH=CH₂), 129.2, 128.3, 125.8 ((1), Ph), 118.7, 118.6, 115.8 ((2), CH₂=CH), 76.2 ((0), C-OH), 47.3 ((1), CH-COH), 41.8, 41.5, 35.4, 33.7 ((2), CH₂-). $[\alpha]_D^{21}$ (DCM, c = 1.30) = -7.1 °.

V156 Darstellung von 4-((2*R*)-3,6-Dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-hepta-1,6-dien-4-ol (92f)

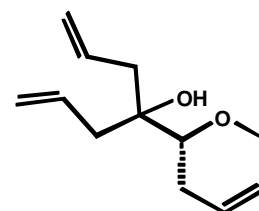
Ansatz: 960 mg (3.34 mmol) (4*S*)-3-((1*R*)-1-3,6-Dihydro-2*H*-pyran-2-yl-methanoyl)-4-benzyl-oxazolidin-2-on (79b)
 1.13 ml (13.37 mmol) Allylbromid
 325 mg (13.37 mmol) Magnesium

Durchführung: analog AAV19 ; 30 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 375 mg (63 %) 4-((2*R*)-3,6-Dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-hepta-1,6-dien-4-ol (92f) und 240 mg (83 %) (4*S*)-4-Benzyl-oxazolidin-2-on (59b) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: 4-((2*R*)-3,6-Dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-hepta-1,6-dien-4-ol (92f)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 195 ($M^+ + 1$, <5), 177 (90), 55 (100). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3440 s, 2937 s, 1648 m, 915 m. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.92-5.78 (3H, HC=CH₂, HC=CH), 5.68 (dm, 1H, J = 10.0, HC=CH), 5.15-5.03 (4H, H₂C=CH), 4.22 (d, 1H, J = 16.2, H₂C-O), 4.15 (d, 1H, J = 16.2, H₂C-O), 3.40 (dd, 1H, J = 10.7, 3.0, HC-O), 2.40-2.18 (5H, H₂C-, HO-), 2.09 (dd, 1H, J = 14.2, 8.2, H₂C-), 1.91 (dm, 1H, J = 17.0, H₂C-). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 133.6, 133.5, 125.9, 124.4 ((1), CH=CH₂, CH=CH), 118.3, 118.0 ((2), CH₂=CH), 76.8 ((1), CH-O), 74.6 ((0), C-OH), 66.4 ((2), CH₂-O), 40.4, 39.0, 24.5 ((2), CH₂-). $[\alpha]_D^{22}$ (DCM, c = 1.00) = +14.5 °.



V157 Darstellung von (R)-4-Allyl-5-allyloxymethyl-octa-1,7-dien-4-ol (92g)

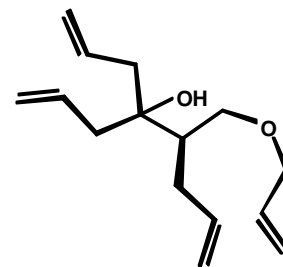
Ansatz: 0.50 g (1.34 mmol) (2*S*)-N-((2*R*)-2-Allyloxymethyl-pent-4-enoyl)-bornane-10,2-sultam (77k)
 0.45 ml (5.37 mmol) Allylbromid
 131 mg (5.37 mmol) Magnesium

Durchführung: analog AAV19 ; 30 ml THF

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 5:1) können 170 mg (55 %) (*R*)-4-Allyl-5-allyloxymethyl-octa-1,7-dien-4-ol (**92g**) und 231 mg (80 %) (*2S*)-Bornane-10,2-sultam (**62**) isoliert werden.

Spektroskopische Daten: (*R*)-4-Allyl-5-allyloxymethyl-octa-1,7-dien-4-ol (**92g**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 237 (M^+ , <5), 219 (100), 161 (80), 119 (55). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3491 *bm*, 3075 *m*, 1640 *m*, 1096 *w*, 912 *m*. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.98-5.80 (3H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.72 (dddd, 1H, $J = 17.3, 10.5, 6.5, 6.5$, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.24 (ddm, 1H, $J = 17.3, 1.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.18 (dm, 1H, $J = 10.5$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.12-5.02 (4H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.01-4.97 (2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 3.96 (ddm, 1H, $J = 12.5, 5.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.92 (ddm, 1H, $J = 12.5, 5.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.64 (ddm, 1H, $J = 10.0, 3.5$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.57 (ddm, 1H, $J = 10.0, 6.0$, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 2.38 (ddm, 1H, $J = 13.8, 6.0$, $\text{H}_2\text{C}-$), 2.34-2.26 (3H, $\text{H}_2\text{C}-$), 2.16 (ddm, 1H, $J = 13.8, 8.5$, $\text{H}_2\text{C}-$), 2.02 (ddd, 1H, $J = 13.5, 10.0, 10.0$, $\text{H}_2\text{C}-$), 1.78 (1H, ddd, $J = 13.8, 6.0, 3.5$, $\text{HC}-\text{C}-\text{OH}$), 1.59 (bs, 1H, $\text{HO}-$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 137.4, 134.5, 124.3, 134.1 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 117.7, 117.6, 117.4, 116.3 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 75.8 ((0), $\text{C}-\text{OH}$), 72.3, 69.8 ((2), CH_2-O), 43.7 ((1), $\text{CH}-\text{C}-\text{OH}$), 42.6, 41.0, 31.0 ((2), CH_2-). [α]_D²⁰ (DCM, $c = 1.40$) = +29.6 °.



V158 Darstellung von ((*2S,3S*)-3-Hydroxy-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-essigsäureethylester (**93**)

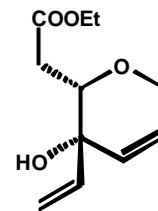
Ansatz: 130 mg (0.541 mmol) (*3S*)-3-Allyloxy-4-hydroxy-4-vinyl-hex-5-ensäureethylester (**89f**)
13 mg (3 mol%) Ruthenium-Katalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 5 ml DCM

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 77 mg (67 %) ((*2S,3S*)-3-Hydroxy-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-essigsäureethylester (**93**) ($dr = (2S,3S):(2S,3R) = 3:1$) isoliert werden.

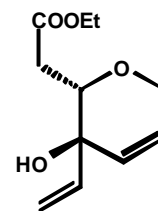
Spektroskopische Daten: ((2*S*,3*S*)-3-Hydroxy-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-
essigsäureethylester (**93**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 211 ($M^+ - 1$, <5), 107 (20), 95 (100), 77 (50), 67 (70). **IR** (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3469 *bm*, 2983 *w*, 1744 *s*, 1300 *m*, 1182 *m*, 929 *m*. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$: C: 62.3 %, H: 7.6 %, gefunden: C: 61.8 %, H: 7.2 %. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.88 (*dm*, 1H, $J = 10.0$, H_4/H_5), 5.71 (*ddd*, 1H, $J = 10.0$, 2.0, 2.0, H_4/H_5), 5.71 (*dd*, 1H, $J = 17.3$, 10.8, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.37 (*dd*, 1H, $J = 17.3$, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.18 (*dd*, 1H, $J = 10.8$, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.16-4.08 (4H, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$, H_6); 3.85 (*dd*, 1H, $J = 7.3$, 5.0, H_2), 2.53 (*dm*, 1H, $J = 7.3$, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 2.52 (*dm*, 1H, $J = 5.0$, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 2.30 (*bs*, 1H, $\text{HO}-$), 1.20 (*t*, 3H, $J = 7.3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 171.9 ((0), C=O), 138.4 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 130.1, 128.6 ((1), C4, C5), 116.0 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 78.2 ((1), C2), 69.7 ((0), C3), 66.0, 60.5 ((2), CH_2-O , C6), 34.6 ((2), $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), 14.1 ((3), CH_3-).



Spektroskopische Daten: ((2*S*,3*R*)-3-Hydroxy-3-vinyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-yl)-
essigsäureethylester (**93**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.89 (*dd*, 1H, $J = 17.5$, 10.5, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.76 (*dm*, 1H, $J = 10.0$, H_4/H_5), 5.56 (*ddd*, 1H, $J = 10.0$, 2.3, 2.3, H_4/H_5), 5.28 (*dd*, 1H, $J = 17.5$, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.17 (*dd*, 1H, $J = 10.5$, 1.5, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 4.14-4.04 (4H, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$, H_6); 3.84 (*dd*, 1H, $J = 7.0$, 4.3, H_2), 2.69 (*bs*, 1H, $\text{HO}-$), 2.61 (*dd*, 1H, $J = 16.1$, 4.3, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 2.35 (*dm*, 1H, $J = 16.1$, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 1.20 (*t*, 3H, $J = 7.3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.2 ((0), C=O), 137.8 ((1), $\text{CH}=\text{CH}_2$), 130.9, 126.1 ((1), C4, C5), 114.9 ((2), $\text{CH}_2=\text{CH}$), 77.6 ((1), C2), 71.2 ((0), C3), 65.8, 60.7 ((2), CH_2-O , C6), 35.6 ((2), $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), 14.0 ((3), CH_3-).



V159 Darstellung von 1-((*R*)-1-Methyl-2-phenyl-ethyl)-cyclopent-3-enol (**94**)

Ansatz: 1.42 g (6.17 mmol) (*R*)-4-Allyl-2-benzyl-hex-5-en-3-ol (**92c**)
253 mg (5 mol%) Rutheniumkatalysator **2**

Durchführung: analog AAV6 (Variante A); 20 ml Toluol (refluxieren)

Aufarbeitung: Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 2:1) können 0.99 g (79 %) 1-((*R*)-1-Methyl-2-phenyl-ethyl)-cyclopent-3-enol (**94**) isoliert werden.

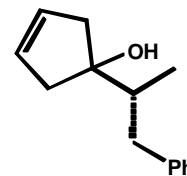
Spektroskopische Daten: 1-((*R*)-1-Methyl-2-phenyl-ethyl)-cyclopent-3-enol (**94**)

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 202 (M^+ , <5), 186 (100), 118 (20), 91 (20).

IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3454 bm, 3060 m, 3026 m, 2967 m, 2933 m, 1464 m, 885 m, 702 s.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$: C: 83.1 %, H: 9.0 %, gefunden: C: 82.4 %, H: 8.4 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.30-7.25 (2H, Ph), 7.21-7.15 (3H, Ph), 5.74 (s, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$), 2.99 (dd, 1H, $J = 13.3$, 3.0, $\text{H}_2\text{C-Ph}$), 2.61 (d, 1H, $J = 16.5$, $\text{H}_2\text{C-}$), 2.56 (d, 1H, $J = 16.5$, $\text{H}_2\text{C-}$), 2.43 (d, 1H, $J = 16.8$, $\text{H}_2\text{C-}$), 2.36 (dd, 1H, $J = 13.3$, 10.8, $\text{H}_2\text{C-Ph}$), 2.33 (d, 1H, $J = 16.8$, $\text{H}_2\text{C-}$), 1.89 (dq, 1H, $J = 10.8$, 6.5, 3.0, HC-CH_3), 1.75 (bs, 1H, HO-), 0.86 (d, 3H, $J = 6.5$, $\text{H}_3\text{C-}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 141.5 ((0), Ph), 129.6, 128.7, 128.6, 128.1, 125.6 ((1), Ph, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 84.0 ((0), C-OH), 46.3, 46.0 ((2), $\text{CH}_2\text{-}$), 44.4 ((1), CH-CH_3), 38.3 ((2), $\text{CH}_2\text{-}$), 14.1 ((3), $\text{CH}_3\text{-}$). $[\alpha]_{\text{D}}^{24}$ (DCM, $c = 1.55$) = +4.5 °.

**V160** versuchte Darstellung von 1-((*R*)-1-Methyl-2-phenyl-ethyl)-cyclopentadien (**95**)

351 mg (1.74 mmol) 1-((*R*)-1-Methyl-2-phenyl-ethyl)-cyclopent-3-enol (**94**) und 363 mg (1.91 mmol) PTSA werden in 20 ml Toluol gelöst und für 1h refluxiert. DC-Kontrolle zeigt keine Edukt mehr, allerdings kann durch säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, Cyclohexan:MTBE = 20:1) nur 120 mg einer nicht identifizierbaren Produktmischung isoliert werden.

5 Literaturverzeichnis

- (1) a) „The Carbohydrate-Containing Antibiotics“: A. K. Mallams in *Carbohydrate Chemistry* (Hrsg.: Kennedy, J. F.), Oxford Science Publication, Oxford, Großbritannien, **1988**; Kap.3, S. 73-170. b) „Aminocyclitol Antibiotics“: Rinehart, K. L.; Suami, T. *ACS Symp. Ser.* **1980**, 125; American Chemical Society: Washington D.C., 1980. c) „Nucleotide Analogues as Antiviral Agents“: Martin, J. C., *ibid.* **1988**, 401.
- (2) a) *The Chemistry of Antitumor Antibiotics* (Hrsg.: Remers, W. A.), Wiley, New York, **1978**. b) *Anthracycline and Anthracenedione Based Anticancer Agents* (Hrsg.: Lown, J. W.), Elsevier, Amsterdam, **1988**. c) *Lectins and Glycoconjugate in Oncology* (Hrsg.: Gabius, H. J.; Nagel, G. A.), Springer, New York, 1988.
- (3) Smith, T. W. *N. Engl. J. Med.* **1988**, 318, 358.
- (4) Alali, F. Q.; Liu, X.-X.; McLaughlin, J. L. *J. Nat. Prod.* **1999**, 62, 504-540.
- (5) a) Cavé, A.; Figadère, B.; Laurens, A.; Cortes, D. In *Progress in the chemistry of organic natural products*; Herz, W.; Kirby, G. W.; Moore, R. E.; Steglisch, W.; Tamm, C.; Eds.; Spinger-Verlag: New York, **1997**, 81-287. b) Zeng, L.; Ye, Q.; Oberlies, N. H.; Shi, G.; Gu, Z. M.; He, K.; McLaughlin, J. L. *Nat. Prod. Rep.* **1996**, 13, 275-306. c) Gu, Z. M.; Zhao, G. X.; Oberlies, N. H.; Zeng, L.; McLaughlin, J. L.; In *Advances in phytochemistry*; Plenum Press: New York; **1995**, Vol. 29, 249-310. d) Fang, X.-P.; Rieser, M. J.; Gu, Z.-H.; Zhao, G.-X.; McLaughlin, J. L. *Phytochem. Anal.* **1993**, 4, 27-67. e) Rupprecht, J. K.; Hui, Y. H.; McLaughlin, J. L. *J. Nat. Prod.* **1990**, 53, 237-278.
- (6) a) Oberlies, N. H.; Jones, J. L.; Corbett, T. H.; Fotopoulos, S. S.; McLaughlin, J. L. *Cancer Lett.* **1995**, 96, 55-62. b) Oberlies, N. H.; Croy, V. L.; Harrison, M.; McLaughlin, J. L. *Cancer Lett.* **1997**, 115, 73-79. c) Oberlies, N. H.; Chang, C.-J.; McLaughlin, J. L. *J. Med. Chem.* **1997**, 40, 2102-2106. d) Alali, F. Q.; Kaakeh, W.; Bennett, G. W.; McLaughlin, J. L. *J. Econ. Entomol.* **1998**, 91, 641-649.
- (7) Dutton, C. J.; Banks, B. J.; Cooper, C. B. *Nat. Prod. Rep.* **1995**, 12, 165-181.
- (8) Perron, F.; Albizati, K. F. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1617-1661.
- (9) Gräfe, U. *Biochemie der Antibiotika*; Spektrum: Heidelberg, **1992**.
- (10) Yasumoto, T.; Murata, M. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1897-1909.
- (11) Wipf, P.; Kim, Y.; Fritch, P. C. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7195-7203.

- (12) a) Ireland, R. E.; Thaisrivongs, S.; Vanier, N.; Wilcox, C. S. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 48. b) Ireland, R. E.; Thaisrivongs, S.; Wilcox, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1155. c) Ireland, R. E.; Courtney, L.; Fitzsimmons, B. J. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5186. d) Thiem, J.; Meyer, B. *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3067.
- (13) Spencer, R. P.; Cavallaro, C. L.; Schwartz, J. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3987.
- (14) Danishefsky, S. J.; Bilodeau, M. T. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1482.
- (15) Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bagan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.
- (16) a) Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974. b) Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858. c) Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5053. d) Schwab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179. e) Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- (17) a) Fu, G. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5426. b) Fu, G. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3800. c) Fujimura, O.; Fu, G. C.; Grubbs, R. H. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4029. d) Fu, G. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7324.
- (18) Fu, G. C.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856.
- (19) Lynn, D. M.; Kanaoka, S.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 784.
- (20) Kirkland, T. A.; Grubbs, R. H. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7310.
- (21) a) Maier, M. E. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2143. b) Fürstner, A.; Müller, T. *Synlett* **1997**, 1010.
- (22) Herisson, J.-L.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161.
- (23) a) Harlow, K. J.; Hill, A. F.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 285. b) Fürstner, A.; Hill, A. F.; Liebl, M.; Wilton-Ely, J. D. T. *Chem. Commun.* **1999**, 601.
- (24) Schmidt, B.; Wildemann, H. *Synlett* **1999**, 1591.
- (25) Wildemann, H. *Diplomarbeit*, Universität Dortmund, **1999**.
- (26) Cram, D. J.; Wilson, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1245.
- (27) Anh, N. T. *Top. Curr. Chem.* **1980**, *88*, 145.
- (28) Fürstner, A.; Langemann, K. *Synthesis* **1997**, 792.
- (29) Baylon, C.; Heck, M.-P.; Mioskowski, C. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3354.

- (30) a) Zuercher, W. J.; Hashimoto, M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *64*, 6634. b) Stragies, R.; Blechert, S. *Synlett* **1998**, 169. c) Stragies, R.; Blechert, S. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8179. d) Adams, J. A.; Ford, J. G.; Stamatos, P. J.; Hoveyda, A. H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9690. e) La, D. S.; Ford, J. G.; Sattely, E. S.; Bonitatebus, P. J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11603. f) Weatherfield, G. S.; Ford, J. G.; Alexanian, E. J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1828.
- (31) Bassindale, M. J.; Hamley, P.; Leitner, A.; Harrity, J. P. A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3247.
- (32) a) Ramachandran, P. V.; Reddy, M. V. R.; Brown, H. C. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 583-586. b) Ghosh, A. K.; Cappiello, J.; Shin, D. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4651-4654. c) Ghosh, A. K.; Bilcer, G. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1003-1006. d) Ghosh, A. K.; Wang, Y. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2319-2322.
- (33) a) Fujimura, O.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2499-2500. b) Alexander, J. B.; La, D. S.; Cefalo, D. R.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4041-4042.
- (34) Weatherfield, G. S.; Ford, J. G.; Alexanian, E. J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1828-1829.
- (35) Huwe, C. M.; Velder, J.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2376-2378.
- (36) Lautens, M.; Hughes, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 129-131.
- (37) Oguri, H.; Sasaki, S.; Oishi, T.; Hirama, M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5405-5408.
- (38) Schmidt, B.; Westhus, M. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2421-2426.
- (39) Wallace, D. J.; Cowden, C. J.; Kennedy, D. J.; Ashwood, M. S.; Cottrell, I. F.; Dolling, U.-H. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2027-2029.
- (40) Aurich, H. G.; Bieseimer, F.; Boutahar, M. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2329-2334.
- (41) Yoshimitsu, T.; Ogasawara, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2197-2199.
- (42) a) Zuercher, W. J.; Hashimoto, M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6634-6640. b) Stragies, R.; Blechert, S. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8179-8188. c) Adams, J. A.; Ford, J. G.; Stamatos, P. J.; Hoveyda, A. H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9690-9696.
- (43) a) Nagahisa, M.; Koike, K.; Ohmoto, T. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 10859-10866. b) Koike, K.; Suzuki, Y.; Ohmoto, T. *Phytochemistry* **1994**, *35*, 701-704. c) Sawant, M. S.; Katoch, R.; Trivedi, G. K.; Desai, U. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**,

- 843-846. d) Sawant, M. S.; Nadkarni, P. J.; Desai, U. R.; Katoch, R.; Korde, S. S.; Trivedi, G. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 2537-2542.
- (44) a) Marschall, H.; Penninger, J.; Weyerstahl, P. *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 49-67. b) Marschall, H.; Penninger, J.; Weyerstahl, P. *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 68-72. c) Reid, A. M.; Steel, P. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2795-2801.
- (45) Xu, R.-S.; Lu, Y.-J.; Chu, J.-H.; Iwashita, T.; Naoki, H.; Naya, Y.; Nakanishi, K. *Tetrahedron* **1982**, 38, 2667-2670.
- (46) a) Collins, I. *Contemp. Org. Synth.* **1996**, 3, 295-321. b) Collins, I. *Contemp. Org. Synth.* **1997**, 4, 281-307. c) Collins, I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1869-1888. d) Collins, I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 1377-1395.
- (47) a) Breit, B.; Seiche, W. *Synthesis* **2001**, 1-36. b) Eilbracht, P.; Bärfacker, L.; Buss, C.; Hollmann, C.; Kitsos-Rzychon, B. E.; Kranemann, C. L.; Rische, T.; Roggenbuck, R.; Schmidt, A. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3329-3365.
- (48) Heck, F.; Breslow, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4023-4027.
- (49) a) Grieco, P. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 486-487. b) Takahashi, T.; Naito, Y.; Tsuji, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5261-5263. c) Mewshaw, R. E.; Taylor, N. D.; Smith, A. B. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3449-3462.
- (50) a) Anastasiou, D.; Jackson, W. R. *Aust. J. Chem.* **1992**, 45, 21-37. b) Trzecaik, A. M.; Wolszczak, E.; Ziolkowski, J. J. *New. J. Chem.* **1996**, 20, 365-370. c) Kitsos-Rzychon, B.; Eilbracht, P. *Tetrahedron* **1998**, 54, 10721-10732.
- (51) Roggenbuck, R.; Eilbracht, P. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7466-7456.
- (52) Breit, B. *Angew. Chem.* **1996**, 108, 3021-3023.
- (53) Griffith, W. P.; Ley, S. V. *Aldrichimica Acta* **1990**, 23, 13-19.
- (54) Schmidt, B.; Costisella, B.; Roggenbuck, R.; Westhus, M.; Wildemann, H.; Eilbracht, P. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7658-7665.
- (55) Cuny, G. D.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2066-2068.
- (56) a) Boland, W.; Fröbl, C.; Lorenz, M. *Synthesis* **1991**, 1049. b) Faber, K. *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 1613. c) Thiel, F. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2203.
- (57) a) Herbert, R. B.; Wilkinson, B.; Ellames, G. J.; Kunec, E. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 205. b) Herbert, R. B.; Wilkinson, B.; Ellames, G. J. *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 114. c) Roberts, S. M.; Wan, P. W. H. *J. Mol. Catal. B: Enzym* **1998**, 4, 111. d) Zeitlin, A. L.; Raju, M. S.; Stirling, D. I. Eur. Pat. Appl. EP 507 153 **1992** (*Chem. Abstr.* **1993**, 118, 21078b). e) Morikawa, T.; Ikemi, M.; Myoshi, T. JP Patent

- 06 125 786 **1994** (*Chem. Abstr.* **1994**, 121, 81137s). f) Liu, J. Q.; Odani, M.; Dairi, T.; Itoh, N.; Shimizu, S.; Yamada, H. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1999**, *51*, 586. g) Turner, J. M.; Bui, T.; Lerner, R. A.; Barbas III, C. F.; List, B. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2772.
- (58) a) Voet, D.; Voet, J. G. *Biochemistry*, 2nd edn., Wiley, New York, **1995**. b) *Enzyme Nomenclature, Recommendations of the Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry*, Academic Press, San Diego, **1992**, 447.
- (59) a) Gonzáles, B.; Vicuña, R. *J. Bacteriol.* **1989**, 2401. b) Hinrichen, P.; Gómez, I.; Vicuña, R. *Gene* **1994**, *144*, 137.
- (60) a) Iding, H.; Dünnwald, T.; Greiner, L.; Liese, A.; Müller, M.; Siegert, P.; Grötzinger, A. S.; Demir, A. S.; Pohl, M. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1483. b) Kluger, R.; Lam, J. F.; Pezacki, J. P.; Yang, C.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11383. c) Kluger, R. *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1957. d) Kern; D.; Kern; G.; Neef, H.; Tittmann, K.; Killenberg-Jabs, M.; Wikner, C.; Schneider, G.; Hübner G. *Science* **1997**, *275*, 67.
- (61) Demir, A. S.; Pohl, M.; Janzen, E.; Müller, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 633-635.
- (62) a) Crimmins, M. T.; Choy, A. L. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7548-7549. b) Crimmins, M. T.; King, B. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9084-9085.
- (63) a) Crimmins, M. T.; Choy, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5653-5660. b) Crimmins, M. T.; Emmitte, K. A. *Org. Lett.* **1999**, *12*, 2029-2032.
- (64) Class, Y. J.; DeShong, P. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1843-1857.
- (65) a) Ager, D. J.; Prakash, I.; Schaad, D. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 835-875. b) Ager, D. J.; Prakash, I.; Schaad, D. R. *Aldrichim. Acta* **1997**, *30*, 3-12.
- (66) Kashima, C.; Huang, X. C.; Harada, Y.; Hosomi, A. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 793-794.
- (67) Curran, D. P.; Heffner, T. A. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4585-4595.
- (68) Halterman, R. L. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965.
- (69) a) Evans, D. A.; Mathre, D. J.; Scott, W. L. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1830-1835. b) Evans, D. A.; Weber, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6757-6761.
- (70) Capet, M.; David, F.; Bertin, L.; Hardy, J. C. *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 3323-3327.
- (71) Simonot, B.; Rousseau, G. *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 549-560.

- (72) a) Evans, D. A.; Gage, J. R.; Leighton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9434-9453. b) Prashad, M.; Kim, H. Y.; Har, D.; Repic, O.; Blacklock, T. J. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9369-9372.
- (73) Crimmins, M. T.; Emmitte, K. A.; Katz, J. D. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2165-2167.
- (74) Oppolzer, W.; Moretti, R.; Thomi, S. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5603-5606.
- (75) a) Bauer, T.; Chapuis, C.; Jezewski, A.; Kozak, J.; Jurczak, J. *Tetrahedron Asym.* **1996**, *7*, 1391-1404. b) Bauer, T.; Jezewski, A.; Jurczak, J. *Tetrahedron Asym.* **1996**, *7*, 1405-1412. c) Jezewski, A.; Jurczak, J. *Tetrahedron Asym.* **1996**, *7*, 1413-1418. d) Schmidt, B.; Wildemann, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 2916-2925.
- (76) a) Barrish, J. C.; Lee, H. L.; Baggiolini, E. G.; Uskokovic, M. R. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1372-1375. b) Barrish, J. C.; Lee, H. L.; Mitt, T.; Pizzolato, G.; Baggiolini, E. G.; Uskokovic, M. R. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4282-4295.
- (77) Lautens, M.; Hughes, G.; Zunic, V. *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 868-883.
- (78) Lipshutz, B. *Org. React.* **1992**, *41*, 135-631.
- (79) Clive, D. L.; Cheng, H. *Chem. Commun.* **2001**, 605-606.
- (80) Cefalo, D. R.; Kiely, A. F.; Wuchrer, M.; Jamieson, J. Y.; Schrock, R. R., Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3139-3140
- (81) a) Autorenkollektiv, *Organikum*, 19. Aufl., Dt. Verlag der Wissenschaft, Leipzig-Berlin-Heidelberg, **1993**. b) Perrin, D. D.; Amarengo, W. L. F.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*, 2. Aufl., Pergamon, London, **1980**.
- (82) Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- (83) Leeuwenburgh, M. A.; Overkleeft, H. S.; van der Marel, G. A.; van Boom, J. H. *Synlett* **1997**, 1263.
- (84) Aurich, H. G.; Biesecker, F.; Boutahar, M. *Chem. Ber.* **1991**, 2329-2334.
- (85) Heine, H.-G. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 56-64.
- (86) Noels, A. F.; Demonceau, A.; Petiniot, N.; Hubert, A. J.; Teyssie, P. *Tetrahedron* **1982**, 2733-2739.
- (87) Gilchrist, T. L.; Wasson, R. C.; King, F. D.; Wootton, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 2517-2522.
- (88) Broadhurst, M. J.; Brown, S. J.; Percy, J. M.; Prime, M. E. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, *9*, 3217-3226.
- (89) Wipf, P.; Kim, Y.; Fritch, P. C. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7195-7203.

- (90) Oppolzer, W.; Blagg, J.; Rodriguez, I.; Walther, E. *J. Amer. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2767-2772.
- (91) Oppolzer, W.; Tamura, O., Deerberg, J. *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1965-1978.
- (92) Oppolzer, W.; Cintas-Moreno, P.; Tamura, O.; Cardinaux, F. *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 187-196.
- (93) Grynkiewicz, B. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2109.
- (94) Schinzer, D.; Bauer, A.; Schieber, J. *Chem. Eur. J.* **1999**, 2492 - 2500.
- (95) Tyrrell, E.; Tsang, M. W. H.; Skinner, G. A.; Fawcett, J. *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 9841-9852.
- (96) Curran, D.; Shen, P.; Wang, Z., Gieb, S. J.; Lin, C.-H. *Heterocycles* **1994**, *37*, 1773-1788.
- (97) Majumdar, K. C.; Ranganayakulu, K.; Brown, R. K. *Indian J. Chem. Sect. B* **1984**, *23*, 303-306.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Holger Wildemann
Geburtsdatum:	26.07.73 in Lünen
Familienstand:	ledig
Adresse:	Kleiststr. 19 44147 Dortmund
	Tel.: privat: 0231-175927 Uni.: 0231-7553851
	E-mail: hwildema@chemie.uni-dortmund.de

Hochschulausbildung

seit 07/1999	Promotion an der Universität Dortmund an dem Lehrstuhl Organische Chemie I unter Betreuung von PD Dr. B. Schmidt
01/1999 – 06/1999	Diplomarbeit; Gesamtnote: sehr gut
10/1994 – 06/1999	Studium der Chemie an der Universität Dortmund, Schwerpunkte: Organische und physikalische Chemie

Wehrdienst

07/1993 – 06/1994	Wehrdienst in Husum
-------------------	---------------------

Schulausbildung

08/1984 – 06/1993	Freiherr-vom-Stein Gymnasium in Lünen; Abschluss: Abitur: Note: 2.4
-------------------	--

studienbegleitende Tätigkeiten

16/09/2000	Posterpräsentation auf der ORCHEM 2000, Bad Nauheim
seit 07/1999	wissenschaftlicher Angestellter; Aufgabenbereich: Betreuung von Studenten in organischen Grund-, Fortgeschrittenen- und Vertiefungspraktika, Ausbildung von Chemielaboranten
10/1998 – 06/1999	studentische Hilfskraft an dem Lehrstuhl Organische Chemie I an der Universität Dortmund
07/1998 – 09/1998	Überprüfung der Dekontaminationsmittel EW 80 dekon N, S und A hinsichtlich ihrer Reaktivität mit spezifischen Stoffen für die Tremonia-Chemie GmbH&Co.Kg in Dortmund
08/1994 – 09/1994	Praktikum in der Raffinationselektrolyse der Hüttenwerke Kayser AG in Lünen

Fähigkeiten, Kenntnisse

Interessen

EDV:	Solide PC-Kenntnisse, Erfahrung mit dem MS-Office Paket sowie diversen chemiespezifischen Programmen und Datenbanken
Fortbildung:	Lehrgang über Theorie und Praxis im Gastgewerbe
Hobbys:	Kochen, Musik, Reisen
Sprachen:	Englisch – sicher in Wort und Schrift

Dortmund, den