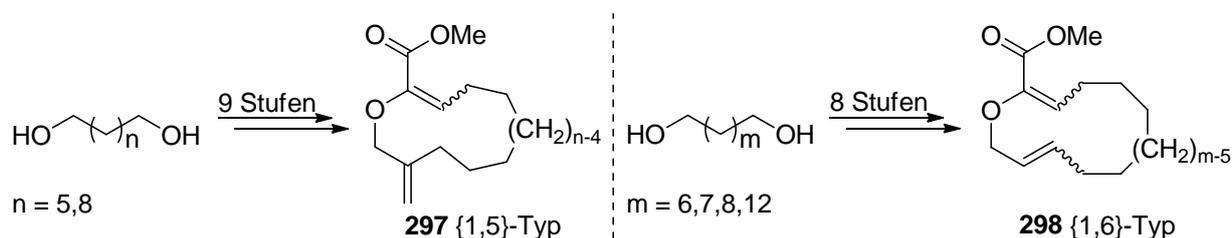


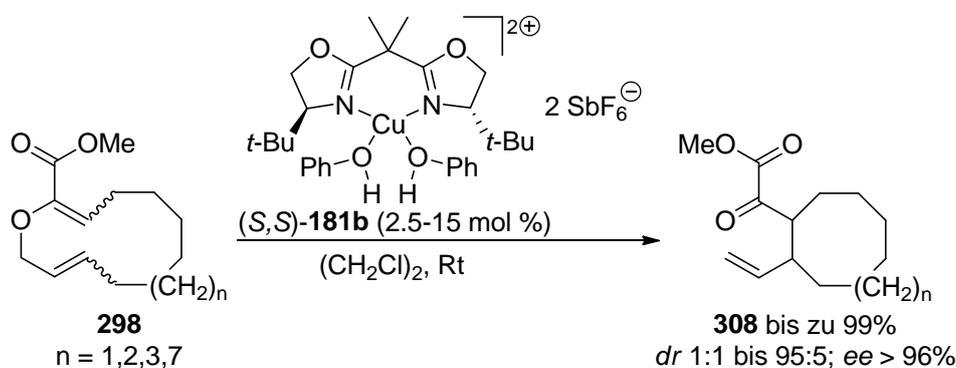
Kurzfassung

Kupfer(II)-katalysierte {1,5}-/{1,6}-transannulare katalytisch asymmetrische Gosteli–Claisen-Umlagerung zum Aufbau mittelgroßer und großer Carbozyklen

Die vorliegende Dissertation präsentiert experimentelle Studien zur Entwicklung der ersten unkatalysierten und Kupfer(II)-katalysierten {1,5}- und {1,6}-transannularen Gosteli–Claisen-Umlagerung (TGC). Für die Synthese der zyklischen 2-Alkoxy-carbonyl-substituierten Allylvinylother **297** und **298** wurde zunächst, ausgehend von kommerziell erhältlichen Diolen, eine 9- bzw. 8-stufige robuste und skalierbare Synthesesequenz mit einer intramolekularen HWE-Reaktion als Schlüsselschritt entwickelt.



Die {1,5}-TGC wurde an 5 verschiedenen Allylvinylothern untersucht. Die Ringgröße hatte maßgeblichen Einfluss auf die Effizienz der Umlagerung. Die Darstellung eines gespannten Cyclononans war prinzipiell möglich, allerdings konnte nur katalysiert vollständiger Umsatz erreicht werden. Neben der Isomerisierung der exozyklischen Doppelbindung des Produktes wurde bei allen getesteten Bedingungen Zersetzung beobachtet. Die Untersuchungen zur unkatalysierten und katalysierten {1,6}-TGC zu den mittelgroßen und großen Carbozyklen **308** wurden mit 12 Allylvinylothern unterschiedlicher Größe und Doppelbindungskonfiguration durchgeführt. Sowohl die Substrat- als auch die Katalysatorstruktur determinierten die Effizienz der {1,6}-TGC maßgeblich. Mit *t*-Bu-BOX-basierten Katalysatoren, wie (*S,S*)-**181b**, konnten unter milden Reaktionsbedingungen teilweise exzellente Ausbeuten, hohe Diastereoselektivitäten und exzellente Enantiomerenüberschüsse erreicht werden. Zu den dargestellten Carbozyklen gehörte auch eine hochgespannte *trans*-substituierte Cyclononaneinheit, die ein zentrales Strukturelement von Xenican-Diterpenen darstellt.



Schlagwörter: Allylvinylother, α -Ketoester, Gosteli–Claisen-Umlagerung, transannulare Reaktionen, Kupfer, asymmetrische Katalyse, mittelgroße Carbozyklen