

Literaturverzeichnis

Die Zählung bezieht sich auf die Fußnoten.

- [1] <http://www.destatis.de/> (Statistisches Bundesamt; Stand: 16.12.2013).
- [2] Dennesen, P. J. W.; Bonten, M. J. M.; Weinstein, R. A. *Ann. Med.* **1998**, *30*, 176–185.
- [3] a) Newman, D. J.; Cragg, G. M. *J. Nat. Prod.* **2012**, *75*, 311–335. b) Butler, M. S. *Nat. Prod. Rep.* **2008**, *25*, 475–516.
- [4] Li, J. W.-H.; Vederas, J. C. *Science* **2009**, *325*, 161–165.
- [5] Als Blockbuster werden Medikamente mit einem jährlichen Umsatz von mehr als einer Milliarde US Dollar bezeichnet. Malik, N. N. *Drug Discov. Today* **2008**, *13*, 909–912.
- [6] Bull, A. T.; Ward, A. C.; Goodfellow, M. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **2000**, *64*, 573–606.
- [7] Grabley, S.; Pohnert, G. in *VORBILD NATUR - Stand und Perspektiven der Naturstoff-Forschung in Deutschland*, **2007**, Kreysa, G.; Grabley, S. (eds.), 8–13. Online verfügbar unter: http://biotech.dechema.de/biotech_media/Downloads/Vorbild_Natur-p-314.pdf (Stand: 16.12.2013).
- [8] <http://www.coml.org/> (Stand: 16.12.2013).
- [9] Bergmann, W.; Feeney, R. J. *J. Org. Chem.* **1951**, *16*, 981–987.
- [10] Molinski, T. F.; Dalisay, D. S.; Lievens, S. L.; Saludes, J. P. *Nat. Rev. Drug Discov.* **2009**, *8*, 69–85.
- [11] Dictionary of Marine Natural Products: <http://dmnp.chemnetbase.com/intro/index.jsp> (Stand: 16.12.2013).
- [12] a) Kijjoo, A.; Sawangwong, P. *Mar. Drugs* **2004**, *2*, 73–82. b) Hill, R. A. *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. B* **2005**, *101*, 124–136. c) Blunt, J. W.; Copp, B. R.; Hu, W.-P.; Munro, M. H. G.; Northcote, P. T.; Prinsep, M. R. *Nat. Prod. Rep.* **2007**, *24*, 31–86. d) Viano, Y.; Bonhomme, D.; Camps, M.; Briand, J.-F.; Ortalo-Magné, A.; Blache, Y.; Pioveti, L.; Culioli, G. *J. Nat. Prod.* **2009**, *72*, 1299–1304. e) Qian, P.-Y.; Xu, Y.; Fusetani, N. *Biofouling* **2009**, *26*, 223–234. f) Pomponi, S. A. in *Trends and Future Challenges for the U.S. National Ocean and Coastal Policy - Proceeding of a Workshop*, **1999**, Citin-Sain, B.; Knecht, R. W.; Foster, N. (eds.), 101–104. Online verfügbar unter: http://books.google.de/books?hl=de&lr=&id=YloNWa8mRPYC&oi=fnd&pg=PA101&dq=The+Potential+for+the+Marine+Biotechnology+Industry&ots=q4dbf3TNbt&sig=ueOoYsp_Ohhw65Nd4ZGq1hFR5uY#v=onepage&q=The%20Potential%20for%20the%20Marine%20Biotechnology%20Industry&f=false (Stand: 16.12.2013).
- [13] a) Bode, H. B.; Müller, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6828–6846. b) Khosla, C.; Keasling, J. D. *Nat. Rev. Drug Discov.* **2003**, *2*, 1019–1025.
- [14] Mohr, P. C. *Transannular interactions in medium-ring carbocycles: Theoretical and experimental investigations* Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2006**.
- [15] Vanderah, D. J.; Steudler, P. A.; Ciereszko, L. S.; Schmitz, F. J.; Ekstrand, J. D.; Van der Helm, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5780–5784.
- [16] Die in Abbildung 2 angegebene Nummerierung des Xenican-Diterpen Grundgerüsts wurde von Pollex vorgeschlagen und basiert auf dem postulierten Biosyntheseweg von Kashman. a) Pollex, A.; Hiersemann, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5705–5708. b) Green, D.; Carmely, S.; Benayahu, Y.; Kashman Y. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1605–1608. c) Kashman, Y.; Rudi, A. *Phytochem. Rev.* **2004**, *3*, 309–323.
- [17] a) Duh, C.-Y.; Li, C.-H.; Wang, S.-K.; Dai, C.-F. *J. Nat. Prod.* **2006**, *69*, 1188–1192. b) Cheng, Y.-B.; Jang, J.-Y.; Khalil, A. T.; Kuo, Y.-H.; Shen, Y.-C. *J. Nat. Prod.* **2006**, *69*, 675–678. c) El-Gamal, A. A. H.; Wang, S.-K.; Duh, C.-Y. *J. Nat. Prod.* **2006**, *69*, 338–341. d) Shen, Y.-C.; Chen, Y.-H.; Cheng, Y.-B.; Kuo, Y. H.; Khalil, A. T. *Nat. Prod. Res.* **2007**, *21*, 1171–1177. e) Lin, Y.-C.; Abd El-Razek, M. H.; Hwang, T.-L.; Chiang, M. Y.; Kuo, Y.-H.; Dai, C.-F.; Shen, Y.-C., *J. Nat. Prod.* **2009**, *72*, 1911–1916. f) Manzo, E.; Ciavatta, M. L.; Bakkas, S.; Villani, G.; Varcamonti, M.; Zanfardino, A.; Gavagnin, M., *Phytochem. Lett.* **2009**, *2*, 211–215. g) Lin, Y.-S.; Fazary, A. E.; Chen, C.-H.; Kuo, Y.-H.; Shen, Y.-C. *Chem. Biodivers.* **2011**, *8*, 1310–1317. h) Lin, Y.-S.;

Fazary, A. E.; Chen, C.-H.; Kuo, Y.-H.; Shen, Y.-C. *Helv. Chim. Acta* **2011**, *94*, 273–281. i) Ishigami, S.-T.; Goto, Y.; Inoue, N.; Kawazu, S.-I.; Matsumoto, Y.; Imahara, Y.; Tarumi, M.; Nakai, H.; Fusetani, N.; Nakao, Y. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10962–10966.

[18] Isolierung der ersten Vertreter der Xeniolide: Kashman, Y.; Groweiss, A. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4833–4836.

[19] Isolierung der ersten Vertreter der Xeniphyllane: Groweiss, A.; Kashman, Y. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 2205–2208.

[20] Isolierung der ersten Vertreter der Dictyodiale: Finer, J.; Clardy, J.; Fenical, W.; Minale, L.; Riccio, R.; Battaile, J.; Kirkup, M.; Moore, R. E. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2044–2047.

[21] Isolierung der ersten Vertreter der Xenialactole: Kashman, Y.; Groweiss, A. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3814–3824.

[22] Isolierung der ersten Vertreter der Xeniaether: Iwagawa, T.; Amano, Y.; Hase, T.; Shiro, M., *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11111–11118.

[23] Isolierung der ersten Vertreter der Azamilide: Iwagawa, T.; Amano, Y.; Nakatani, M.; Hase, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1309–1312.

[24] Isolierung der ersten Vertreter der Xenimanadine: Fattorusso, E.; Romano, A.; Tagliatela-Scafati, O.; Achmad, M. J.; Bavestrello, G.; Cerrano, C. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3141–3146.

[25] Die absolute Konfiguration von (–)-Xeniolid A (**2**) und (–)-Xenialactol (**5**) wurde bestimmt durch: Miyaoka, H.; Mitome, H.; Nakano, M.; Yamada, Y. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7737–7740. Da die absolute Konfiguration von Xeniphyllenol nicht bekannt war wurde sie in Analogie zu den anderen aus Korallen isolierten Xenican-Diterpenen angegeben.

[26] a) Ohtani, I.; Kusumi, T.; Ishitsuka, M. O.; Kakisawa, H. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3147–3150. b) Ohtani, I.; Kusumi, T.; Kashman, Y.; Kakisawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4092–4096.

[27] a) Hooper, G. J.; Davies-Coleman, M. T. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 9973–9984. b) Hooper, G. J.; Davies-Coleman, M. T.; Schleyer, M. *J. Nat. Prod.* **1997**, *60*, 889–893. c) Referenz 17e.

[28] a) Tanaka, J.; Higa, T. *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 231–232. b) Iwagawa, T.; Kawasaki, J.-i.; Hase, T. *J. Nat. Prod.* **1998**, *61*, 1513–1515.

[29] Miyamoto, T.; Takenaka, Y.; Yamada, K.; Higuchi, R. *J. Nat. Prod.* **1995**, *58*, 924–928.

[30] a) Wang, S.-K.; Huang, M.-J.; Duh, C.-Y. *J. Nat. Prod.* **2006**, *69*, 1411–1416. b) Bouaicha, N.; Pesando, D.; Puel, D.; Tringali, C. *J. Nat. Prod.* **1993**, *56*, 1747–1752.

[31] Renneberg, D.; Pfander, H.; Leumann, C. J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9069–9079.

[32] Larionov, O. V.; Corey, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2954–2955.

[33] Mushti, C. S.; Kim, J. H.; Corey, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14050–14052.

[34] Hamel, C.; Prusov, E. V.; Gertsch, J.; Schweizer, B.; Altmann, K. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10081–10085.

[35] Walsh, M. J.; Miller, N. A.; Williams, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9038–9045.

[36] Der Name 4-Hydroxydictyolacton wurde der Veröffentlichung entnommen. Die Nummerierung entspricht nicht der in dieser Arbeit verwendeten Nummerierung nach Pollex.

[37] Bilder von a) http://oceanexplorer.noaa.gov/explorations/06davidson/logs/jan29/corallium_insitu_220.jpg.

b) http://blog-imgs-30.fc2.com/k/a/i/kaisuinettaigyo/buru-umiazami01_20080903173655.jpg.
c) <http://www.marinelifephotography.com/marine/seaweeds/Dictyota-ciliolata.jpg>.
d) http://messersmith.name/wordpress/wp-content/uploads/2009/07/coral_polyps_IMG_0557.jpg
(Stand 18.12.2013).

[38] <https://www.vci.de/Downloads/Responsible%20Care%20Die%20Entwicklung%20einer%20Initiative.pdf>
(Stand: 17.12.2013).

[39] Sheldon, R. A., *E Chem. Commun.* **2008**, 3352–3365.

[40] a) Trost, B. M. *Science* **1991**, *254*, 1471–1477. b) Trost, B. M. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285–307.

[41] Herrmann, W. A. *Zukunftstechnologie Katalyse*, Assay, Technische Universität München, **2007**. Online verfügbar unter: <http://aci.anorg.chemie.tu-muenchen.de/wah/vortraege/katalyse.pdf> (Stand: 16.12.2013).

[42] Scichilone, S. *Gazz. Chim. Ital.* **1882**, *12*, 449–454. Online verfügbar unter: <http://archive.org/stream/lagazzettachimi00italgoog#page/n468/mode/2up> (Stand 15.02.2013).

[43] Claisen, L. *Chem. Ber.* **1912**, *45*, 3157–3166.

[44] a) Claisen, L.; Eisleb, O. *Liebigs Ann. Chem.* **1913**, *401*, 21–119. b) Claisen, L.; Eisleb, O.; Kremers, F. *Liebigs Ann. Chem.* **1919**, *418*, 69–120. c) Claisen, L.; Tietze, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1926**, *449*, 81–101.

[45] a) Claisen, L.; Tietze, E. *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 275–281. b) Claisen, L.; Tietze, E. *Chem. Ber.* **1926**, *59*, 2344–2351.

[46] a) Hurd, C. D.; Webb, C. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 941–942. b) Hurd, C. D.; Williams, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 2636–2637. c) Hurd, C. D.; Schmerling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 107–109. d) Hurd, C. D.; Pollack, M. A. *J. Org. Chem.* **1939**, *3*, 550–569.

[47] Hurd, C. D.; Pollack, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1905–1911.

[48] a) Nakayama, A.; Kogure, N.; Kitajima, M.; Takayama, H. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5554–5557. b) Yoshida, M.; Shoji, Y.; Shishido, K. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1441–1443. c) Findlay, A. D.; Banwell, M. G. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3160–3162. d) Takiguchi, S.; Iizuka, T.; Kumakura, Y.-s.; Murasaki, K.; Ban, N.; Higuchi, K.; Kawasaki, T. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1126–1131. e) Ichiki, M.; Tanimoto, H.; Miwa, S.; Saito, R.; Sato, T.; Chida, N. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 264–269. f) Kreis, L. M.; Carreira, E. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3436–3439. g) Yang, Y.; Fu, X.; Chen, J.; Zhai, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9825–9828. h) Liu, X.; Lee, C.-S. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2886–2889.

[49] Ausgewählte Reviews: a) Ziegler, F. E. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1423–1452. b) Castro, A. M. M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2929–3002. c) *The Claisen Rearrangement, Methods and Applications*, **2007**, Hiersemann, M.; Nubbemeyer, U. (eds.), Wiley-VCH: Weinheim.

[50] Hurd, C. D.; Greengard, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 3356–3358.

[51] a) Kwart, H. *Phosphorus Sulfur* **1983**, *15*, 293–310. b) Kwart, H.; Evans, R. E. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 413–419. c) Kwart, H.; Cohen, M. H. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3135–3139.

[52] Schuijl, P. J. W.; Brandsma, L. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, *87*, 929–939.

[53] a) Schuijl, P. J. W.; Bos, H. J. T.; Brandsma, L. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1969**, *88*, 597–608. b) Metzner, P.; Pham, T. N.; Vialle, J. *Nouv. J. Chim.* **1978**, *2*, 179–182. c) Metzner, P.; Pham, T. N.; Vialle, J. *J. Chem. Res. (S)* **1978**, 478–479. d) Yamabe, S.; Okumoto, S.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6218–6226. e) Gomez, B.; Chattaraj, P. K.; Chamorro, E.; Contreras, R.; Fuentealba, P. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11227–11233.

[54] Marcinkiewicz, S.; Green, J.; Mamalis, P. *Tetrahedron* **1961**, *14*, 208–222.

[55] Hill, R. K.; Gilman, N. W. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 1421–1423.

- [56] Sasaki, T.; Kojima, A.; Ohta, M. *J. Chem. Soc. C* **1971**, 196–200.
- [57] a) Brannock, K.; Burpitt, R. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3576–3577. b) Opitz, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *650*, 122–132.
- [58] a) Hill, R. K.; Khatri, H. N. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4337–4340. b) Bailey, P. D.; Harrison, M. J. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5341–5344. c) Cook, G. R.; Barta, N. S.; Stille, J. R. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 461–467. d) Barta, N. S.; Cook, G. R.; Landis, M. S.; Stille, J. R. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7188–7194.
- [59] a) Danishefsky, S. J.; Phillips, G. B. *Tetrahedron Letters* **1984**, *25*, 3159–3162. b) Cook, G. R.; Stille, J. R. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5578–5583. c) Referenz 58c. d) Roe, J. M.; Webster, R. A. B.; Ganesan, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2825–2827.
- [60] a) Viallon, L.; Reinaud, O.; Capdevielle, P.; Maumy, M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4787–4790. b) Lindstroem, U. M.; Somfai, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8385–8386. c) Lindstroem, U. M.; Somfai, P. *Synthesis* **1998**, 109–117. d) Lindstroem, U. M.; Somfai, P. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 94–98.
- [61] a) Referenz 58b. b) Tsunoda, T.; Nishii, T.; Yoshizuka, M.; Yamasaki, C.; Suzuki, T.; Itô, S. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7667–7671. c) Davies, S. G.; Garner, A. C.; Nicholson, R. L.; Osborne, J.; Savory, E. D.; Smith, A. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2003**, 2134–2135.
- [62] a) Bellinger, N.; Cagniant, D.; Cagniant, P. *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 49–52. b) Stefani, H. I. A.; Petragnani, N.; Ascenso, M. F. C.; Zeni, G. *Synthetic Commun.* **2003**, *33*, 2161–2166. c) Kumar, S.; Johansson, H.; Engman, L.; Valgimigli, L.; Amorati, R.; Fumo, M. G.; Pedulli, G. F. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2583–2595.
- [63] Vallee, Y.; Worrell, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1680–1681.
- [64] a) Kato, S.; Komuro, T.; Kanda, T.; Ishihara, H.; Murai, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3000–3001. b) Murai, T.; Takada, H.; Kakami, K.; Fujii, M.; Maeda, M.; Kato, S. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 12237–12247. c) Murai, T.; Ezaka, T.; Kato, S. *Synthesis* **2012**, *44*, 3197–3201.
- [65] a) Carroll, M. F. *J. Chem. Soc.* **1940**, 704–706. b) Carroll, M. F. *J. Chem. Soc.* **1940**, 1266–1268. c) Carroll, M. F. *J. Chem. Soc.* **1941**, 507–511.
- [66] Wilson, S. R.; Price, M. F. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 722–725.
- [67] Arnold, R. T.; Searles, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1150–1151.
- [68] a) Ireland, R. E.; Mueller, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5897–5898. b) Wilson, S. R.; Price, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1124–1126. c) Parker, K. A.; Farmar, J. G. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3655–3658. d) Wender, P. A.; Ihle, N. C.; Correia, C. R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5904–5906. e) Snaddon, T. N.; Buchgraber, P.; Schulthoff, S.; Wirtz, C.; Mynott, R.; Fürstner, A. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12133–12140.
- [69] a) Tsunoda, T.; Sasaki, O.; Itô, S. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 727–730. b) Tsunoda, T.; Sakai, M.; Sasaki, O.; Sako, Y.; Hondo, Y.; Itô, S. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1651–1654. c) Tsunoda, T.; Tatsuki, S.; Kataoka, K.; Itô, S. *Chem. Lett.* **1994**, *23*, 543–546. d) Referenz 61b.
- [70] a) Schultz, A. G.; Napier, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 224–225. b) Koreeda, M.; Luengo, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5572–5573.
- [71] Beispiele für Chelat-Enolat-Claisen-Umlagerungen von α -Heteroatom substituierten Allylestern: a) Kübel, B.; Höfle, G.; Steglich, W. *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 64–66. b) Kübel, B.; Höfle, G.; Steglich, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 58–59. c) Bartlett, P. A.; Tanzella, D. J.; Barstow, J. F. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 619–622. d) Bartlett, P. A.; Tanzella, D. J.; Barstow, J. F. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3941–3945. e) Ager, D. J.; Cookson, R. C. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3419–3420. f) Sato, T.; Tajima, K.; Fujisawa, T. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 729–730. g) Oh, T.; Wrobel, Z.; Devine, P. N. *Synlett* **1992**, 81–83. Chelat-Enolat-Claisen-Umlagerung von β -Heteroatom substituierten Allylestern: a) Fujisawa, T.; Tajima, K.; Ito, M.; Sato, T. *Chem. Lett.* **1984**, *13*,

1169–1172. b) Kurth, M. J.; Beard, R. L. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4085–4088. c) Dell, C. P.; Khan, K. M.; Knight, D. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1812–1814. d) Gilbert, J. C.; Selliah, R. D. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6255–6265. e) Dell, C. P.; Khan, K. M.; Knight, D. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 341–349.

[72] Meerwein, H.; Florian, W.; Schön, N.; Stopp, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *641*, 1–39.

[73] a) Wick, A. E.; Felix, D.; Steen, K.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 2425–2429. b) Felix, D.; Gschwend-Steen, K.; Wick, A. E.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1030–1042.

[74] Welch, J. T.; Eswarakrishnan, S. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5909–5910.

[75] Johnson, W. S.; Werthemann, L.; Bartlett, W. R.; Brocksom, T. J.; Li, T.-T.; Faulkner, D. J.; Petersen, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 741–743.

[76] a) Petrilka, M. *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2286–2289. b) Petrzilka, M. *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 3075–3078.

[77] Lidbetter, P. S.; Marples, B. A. *Synthetic Commun.* **1986**, *16*, 1529–1534.

[78] Ausgewählte Beispiele für Ireland-Claisen-Umlagerungen in Naturstoffsynthesen: a) Martinez, G. R.; Grieco, P. A.; Williams, E.; Kanai, K.; Srinivasan, C. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1436–1438. b) Ireland, R. E.; Armstrong, J. D.; Lebreton, J.; Meissner, R. S.; Rizzacasa, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7152–7165. c) Ireland, R. E.; Meissner, R. S.; Rizzacasa, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7166–7172. d) Burke, S. D.; Letourneau, J. J.; Matulenko, M. A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 9–12. e) Williams, D. R.; Walsh, M. J.; Miller, N. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9038–9045. f) Penner, M.; Rauniyar, V.; Kaspar, L. T.; Hall, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14216–14217. g) Raghavan, S.; Samanta, P. K. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2346–2349.

[79] a) Sato, T.; Tsunekawa, H.; Kohama, H.; Fujisawa, T. *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 1553–1556. b) Sparks, M. A.; Panek, J. S. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3431–3438. c) Norley, M. C.; Kociński, P. J.; Faller, A. *Synlett* **1994**, 77–78.

[80] Ritter, K. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 869–872.

[81] Für eine detaillierte Beschreibung siehe Kap. 3.2.2.

[82] a) Ireland, R. E.; Willard, A. K. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 3975–3978. b) Ireland, R. E.; Mueller, R. H.; Willard, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2868–2877.

[83] Gosteli, J. *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 451–460.

[84] Kincaid, J. F.; Tarbell, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 3085–3089.

[85] a) Schuler, F. W.; Murphy, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3155–3159. b) Stein, L.; Murphy, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1041–1043.

[86] Ralls, J. W.; Lundin, R. E.; Bailey, G. F. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3521–3526.

[87] Ganem, B. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1014–1023.

[88] a) Dewar, M. S.; Healy, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7127–7131. b) Vance, R.L.; Rondan, N.G.; Houk, K. N.; Jensen, F.; Borden, W.T.; Komornicki, A.; Wimmer, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2314–2315. c) Dewar, M. J. S.; Jie, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 511–519. d) Severance, D. L.; Jørgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10966–10968. e) Wiest, O.; Black, K. A.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10336–10337. f) Yoo, H. Y.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12047–12048. g) Davidson, M. M.; Hillier, I. H.; Vincent, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 536–540. h) Sehgal, A.; Shao, L.; Gao, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11337–11340. i) Wiest, O.; Montiel, D. C.; Houk, K. N. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8378–8388. j) Yoo, H. Y.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2877–2884. k) Aviyente, V.; Yoo, H. Y.; Houk, K. N. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6121–6128. l) Meyer, M. P.; DelMonte, A. J.; Singleton, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10865–10874. m) Aviyente, V.; Houk, K. N. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 383–391. n)

Hu, H.; Kobrak, M. N.; Xu, C.; Hammes-Schiffer, S. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8058–8066. o) Khaledy, M. M.; Kalani, M. Y. S.; Khuong, K. S.; Houk, K. N.; Aviyente, V.; Neier, R.; Soldermann, N.; Velker, J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 572–577.

[89] a) Ireland, R. E.; Mueller, R. H.; Willard, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2868–2877. b) Carpenter, B. K. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1877–1884. c) Burrows, C. J.; Carpenter, B. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6983–6984. d) Burrows, C. J.; Carpenter, B. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6984–6986. e) Ponaras, A. A. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3866–3868. f) D.P. Curran, D. P.; Suh, Y. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5002–5004. g) Gajewski, J. J.; Emrani, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5733–5734. h) Wilcox, C. S.; Babston, R. E. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1451–1453. i) Wilcox, C. S.; Babston, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6636–6642. j) Coates, R. M.; Rogers, B. D.; Hobbs, S. J.; Curran, D. P.; Peck, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1160–1170. k) Gajewski, J. J.; Jurayj, J.; Kimbrough, D. R.; Gande, M.E.; Ganem, B.; Carpenter, B. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1170–1186. l) Brandes, E. B.; Grieco, P. A.; Gajewski, J. J. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 515–516. m) Gajewski, J. J.; Gee, K. R.; Jurayj, J. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1813–1822.

[90] Gajewski, J. J.; Conrad, N. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2747–2748. b) Gajewski, J. J.; Conrad, N.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6693–6704.

[91] Kupczyk-Subotkowska, L.; Saunders, W. H. Jr.; Shine, H. J.; Subotkowski, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5957–5961.

[92] a) Gajewski, J. J. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 219–225. b) Rehbein, J.; Hiersemann, M. *Synthesis* **2013**, *45*, 1121–1159.

[93] E. Doering, W.; Roth, W. R. *Tetrahedron* **1962**, *18*, 67–74.

[94] a) Vittorelli, P.; Winkler, T.; Hansen, H.-J.; Schmid, H. *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 1457–1461. b) Hansen, H.-J.; Schmid, H. *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1959–1969.

[95] Hill, R. K.; Edwards, A. G. *Tetrahedron Letters* **1964**, *5*, 3239–3243.

[96] Übersichtsartikel über ausgewählte Beispiele der letzten Jahre: a) Zeh, J.; Hiersemann, M. in *Science of Synthesis, Stereoselective Synthesis*, **2011**, De Vries, J. G.; Molander, G. A.; Evans, P. A. (eds.), Thieme Verlag, Stuttgart, *3*, 347–382. b) Hiersemann, M.; Jaschinski T. in *Comprehensive Chirality*, **2012**, Carreira, E. M.; Yamamoto, H. (eds), Elsevier, *2*, 625–647.

[97] Bei der Klassifizierung des Chiralitätstransfers wird dem Kohlenstoffatom, das im Substrat chiral war, die Position 1 zugeordnet. Die zweite Ziffer bezieht sich auf die Position, relativ zu Position 1, des Kohlenstoffatoms im Umlagerungsprodukt, auf das die Chiralität übertragen wird.

[98] Nubbemeyer, U. *Synthesis* **2003**, 961–1008.

[99] Für detaillierte Informationen siehe Kap. 3.3.

[100] Rehbein, J.; Leick, S.; Hiersemann, M. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1531–1540.

[101] Für einen Vergleich mit den Ergebnissen von Schmid siehe Referenz 94.

[102] Rehbein, J.; Hiersemann, M. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4336–4342.

[103] Lauer, W. M.; Kilburn, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 2586–2588.

[104] Hurd, C. D.; Sims, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2440–2443. b) McLamore, W. M.; Gelblum, E.; Bavley, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2816–2818.

[105] a) Widmer, U.; Zsindely, J.; Hansen, H.-J. r.; Schmid, H. *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 75–105. b) Widmer, U.; Hansen, H.-J.; Schmid, H. *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2644–2648. c) Harwood, L. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1120–1122.

- [106] Nakabayashi, K.; Ooho, M.; Niino, T.; Kitamura, T.; Yamaji, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 157–164.
- [107] a) Petropoulos, J. C.; Tarbell, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1249–1253. b) Meltzer, R. I.; King, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1355–1359. c) Gerrard, W.; Lappert, M. F.; Silver, H. B. *Proc. Chem. Soc.* **1957**, 19–20. d) Fahrni, P.; Habich, A.; Schmid, H. *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 448–452. e) Sonnenberg, F. M. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3166–3167.
- [108] Magnesium: Yoon, T. P.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2911–2912.
- [109] Bor: a) Borgulya, J.; Madeja, R.; Fahrni, P.; Hansen, H.-J. r.; Schmid, H.; Barner, R. *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 14–75. b) Kozikowski, A. P.; Sugiyama, K.; Huie, E. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3381–3384. c) Cairns, N.; Harwood, L. M.; Astles, D. P.; Orr, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 3095–3100. d) Ito, H.; Sato, A.; Taguchi, T. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4815–4818. e) Ito, H.; Sato, A.; Kobayashi, T.; Taguchi, T. *Chem. Commun.* **1998**, 2441–2442. f) Godage, H. Y.; Fairbanks, A. J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3631–3635. g) Ito, F.; Kumamoto, T.; Ishikawa, T., *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7765–7767. h) Cardoso, A. S. P.; Marques, M. M. B.; Srinivasan, N.; Prabhakar, S.; Lobo, A. M.; Rzepa, H. S. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 3966–3972. i) Gómez Ayala, S. L.; Stashenko, E.; Palma, A.; Bahsas, A.; Amaro-Luis, J. M. *Synlett* **2006**, 2275–2277.
- [110] Titan: a) Narasaka, K.; Bald, E.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* **1975**, *4*, 1041–1044. b) Boeckman, Robert K.; del Rosario Rico Ferreira, M.; Mitchell, L. H.; Shao, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *124*, 190–191. c) Boeckman Jr., R. K.; Rosario Ferreira, M. R. d.; Mitchell, L. H.; Shao, P.; Neeb, M. J.; Fang, Y., *Tetrahedron* **2011**, *67*, 9787–9808.
- [111] Aluminium: a) Takai, K.; Mori, I.; Oshima, K.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3985–3988. b) Mori, I.; Takai, K.; Oshima, K.; Nozaki, H., *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4013–4018. c) Maruoka, K.; Nonoshita, K.; Banno, H.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7922–7924. d) Maruoka, K.; Banno, H.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7791–7793. e) Maruoka, K.; Banno, H.; Yamamoto, H. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 663–666. f) Maruoka, K.; Saito, S.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1165–1166. g) Tayama, E.; Saito, A.; Ooi, T.; Maruoka, K. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8307–8312. h) Leclercq, C.; Markó, I. E. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7229–7233. i) Majumdar, K. C.; Chattopadhyay, B. *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 3125–3133. j) Majumdar, K. C.; Saha, D.; Debnath, P. *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 3657–3665.
- [112] Saito, S.; Shimada, K.; Yamamoto, H. *Synlett* **1996**, 720–722.
- [113] a) Nasveschuk, C. G.; Rovis, T. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2173–2176. b) Nasveschuk, C. G.; Rovis, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3264–3267.
- [114] Trost, B. M.; Schroeder, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3785–3786.
- [115] a) Hiersemann, M.; Abraham, L. *Org. Lett.* **2000**, *3*, 49–52. b) Hiersemann, M.; Abraham, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1461–1471.
- [116] a) Abraham, L.; Czerwonka, R.; Hiersemann, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4700–4703. b) Abraham, L.; Czerwonka, R.; Hiersemann, M. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4835–4837.
- [117] Abraham, L.; Körner, M.; Hiersemann, M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3647–3650.
- [118] Evans, D. A.; Peterson, G. S.; Johnson, J. S.; Barnes, D. M.; Campos, K. R.; Woerpel, K. A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4541–4544.
- [119] Abraham, L.; Körner, M.; Schwab, P.; Hiersemann, M. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1281–1294.
- [120] Rehbein, J. *Gosteli-Claisen Rearrangement: Rate Effects of Substituents, Solvents and Catalysts. A Combined Experimental and Theoretical Study* Dissertation, Technische Universität Dortmund, **2009**.
- [121] Balta, B. I.; Öztürk, C.; Aviyente, V.; Vincent, M. A.; Hillier, I. H. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4800–4809. Berechnet wurde die Umlagerung von (*E,Z*)-**174** mit (*R,R*)-**183** und (*S,S*)-**181a**.

- [122] a) Körner, M.; Hiersemann, M. *Synlett* **2006**, 121–123. b) Körner, M.; Hiersemann, M. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4979–4982. c) Wang, Q.; Millet, A. s.; Hiersemann, M. *Synlett* **2007**, 1683–1686. d) Stiasni, N.; Hiersemann, M. *Synlett* **2009**, 2133–2136. e) Gille, A.; Hiersemann, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5258–5261.
- [123] Tan, J.; Cheon, C.-H.; Yamamoto, H. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8389–8392.
- [124] a) Takanami, T.; Hayashi, M.; Suda, K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2893–2896. b) Takanami, T.; Hayashi, M.; Iso, K.; Nakamoto, H.; Suda, K. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9467–9474.
- [125] van der Baan, J. L.; Bickelhaupt, F. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6267–6270.
- [126] a) Mikami, K. i.; Takahashi, K.; Nakai, T. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5879–5882. b) Sugiura, M.; Nakai, T. *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 697–698. c) Sugiura, M.; Yanagisawa, M.; Nakai, T. *Synlett* **1995**, 447–448.
- [127] a) Sherry, B. D.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15978–15979. b) Suhre, M. H.; Reif, M.; Kirsch, S. F. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3925–3927. c) Mauleón, P.; Krinsky, J. L.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4513–4520. d) Gille, A.; Rehbein, J.; Hiersemann, M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2122–2125.
- [128] a) Grissom, J. W.; Klingberg, D.; Huang, D.; Slattery, B. J. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 603–626. b) Binder, J. r. T.; Kirsch, S. F. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2151–2153. c) Menz, H.; Kirsch, S. F. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4795–4797.
- [129] Geherty, M. E.; Dura, R. D.; Nelson, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11875–11877.
- [130] Curran, D. P.; Kuo, L. H. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6647–6650.
- [131] Kirsten, M.; Rehbein, J.; Hiersemann, M.; Strassner, T. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4001–4011.
- [132] Annamalai, V. R.; Linton, E. C.; Kozlowski, M. C. *Org. Lett.* **2008**, *11*, 621–624.
- [133] a) Uyeda, C.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9228–9229. b) Uyeda, C.; Rötheli, A. R.; Jacobsen, E. N. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9947–9950. c) Uyeda, C.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5062–5075.
- [134] a) Petasis, N. A.; Bzowej, E. I. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1721–1724. b) Die Bezeichnung der Umlagerungen erfolgt analog zu Ziegler, F. E. *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 1423–1452.
- [135] Rhoads, S. J.; Brandenburg, C. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4294–4295.
- [136] Für eine detaillierte Beschreibung siehe Kap. 3.3.2.
- [137] a) Buechi, G.; Powell, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4559–4560. b) Buechi, G.; Powell, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3126–3133.
- [138] Für eine detaillierte Beschreibung siehe Kap. 3.1.1.
- [139] Für eine detaillierte Beschreibung siehe Kap. 3.1.2.8.
- [140] a) Referenz 137. b) Ireland, R. E.; Aristoff, P. A. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4323–4331. c) Danishefsky, S.; Funk, R. L.; Kerwin, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6889–6891. d) Ireland, R. E.; Godfrey, J. D.; Thaisrivongs, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2446–2448. e) Childers, W. E.; Pinnick, H. W. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 5276–5277. f) Danishefsky, S. J.; Audia, J. E. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1371–1374. g) Danishefsky, S. J.; Simoneau, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2599–2604. h) Schreiber, S. L.; Smith, D. B. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 9–10. i) Turos, E.; Audia, J. E.; Danishefsky, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8231–8236. j) Corey, E. J.; Guzman-Perez, A.; Lazerwith, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11769–11776. k) Kim, S.; Ko, H.; Kim, E.; Kim, D. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1343–1345. l) Ko, H.; Kim, E.; Park, J. E.; Kim, D.; Kim, S. *J. Org. Chem.* **2003**, *69*, 112–121. m) Miyamoto, H.; Okawa, Y.; Nakazaki, A.; Kobayashi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2274–2277.

- [141] a) Referenz 140c. b) Danishefsky, S.; Tsuzuki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6891–6893.
- [142] a) Angle, S. R.; Arnaiz, D. O. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 515–518. b) Angle, S. R.; Breitenbucher, J. G. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3985–3988. c) Angle, S. R.; Henry, R. M. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8549–8552.
- [143] a) Burke, S. D.; Armistead, D. M.; Schoenen, F. J. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4320–4322. b) Burke, S. D.; Armistead, D. M.; Fevig, J. M. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1163–1166. c) Burke, S. D.; Schoenen, F. J.; Murtiashaw, C. W. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 449–452. d) Burke, S. D.; Schoenen, F. J.; Nair, M. S. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4143–4146. e) Burke, S. D.; Piscopio, A. D.; Kort, M. E.; Matulenko, M. A.; Parker, M. H.; Armistead, D. M.; Shankaran, K. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 332–347.
- [144] Referenz 140c. Statt der erwarteten Claisen–Umlagerung wurde das Produkt einer [1,3]-sigmatropen Umlagerung erhalten.
- [145] Die Bildung von zwei Diastereomeren Produkten bei einer {1,4}-transannularen Claisen–Umlagerung wurde nur von Büchi und Powell beobachtet (Referenz 137). Die Bildung des unerwarteten Diastereomers war dabei auf nicht isomerenreine Substrate oder Epimerisierung des Produktes unter den Reaktions- und Analysebedingungen (GC) zurückzuführen.
- [146] a) Cameron, A. G.; Knight, D. W. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5455–5458. b) Cameron, A. G.; Knight, D. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 161–167.
- [147] Brunner, R. K.; Borschberg, H.-J. *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2608–2614.
- [148] Eine (*Z*)-konfigurierte vinylische Doppelbindung hat auf die simple Diastereoselektivität den selben Einfluss wie ein (*E*)-konfiguriertes Silylketenacetal.
- [149] Danishefsky, S.; Funk, R. L.; Kerwin, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6889–6891.
- [150] a) Referenz 137. b) Referenz 143a.
- [151] a) Referenz 140d-e und g-l. b) Referenz 141b. c) Referenz 142b-c. d) Referenz 143b-e.
- [152] a) Demole, E.; Enggist, P. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1969**, 264–265. b) Demole, E.; Enggist, P. *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 456–463.
- [153] a) Rhoads, S. J.; Brandenburg, C. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5805–5813. b) Rhoads, S. J.; Watson, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5813–5815.
- [154] Zur Überprüfung der Stabilität wurde **224** 9 Tage in CDCl₃ equilibriert. Die equilibrierte Mischung bestand zu 6.6% aus **224** und zu 93.4% aus **209**. Siehe auch Referenz 153b.
- [155] Kinney, W. A.; Coghlan, M. J.; Paquette, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6868–6870.
- [156] a) Ezquerra, J.; He, W.; Paquette, L. A. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6979–6982. b) Paquette, L. A.; Ezquerra, J.; He, W. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1435–1447.
- [157] a) Paquette, L. A.; Borrelly, S. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6912–6921. b) Borrelly, S.; Paquette, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 727–740.
- [158] a) Referenz 155. b) Kinney, W. A.; Coghlan, M. J.; Paquette, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7352–7360. c) Paquette, L. A.; Sweeney, T. J. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 4487–4502. d) Paquette, L. A.; Sweeney, T. J. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1703–1704. e) Paquette, L. A.; Wang, T. Z.; Huu, V. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1676–1683. f) Paquette, L. A.; Wang, T.-Z.; Pinard, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1455–1456. g) Wang, T.-Z.; Pinard, E.; Paquette, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1309–1318.
- [159] a) Kang, H. J.; Paquette, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3252–3253. b) Paquette, L. A.; Kang, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2610–2621.

[160] a) Paquette, L. A.; Friedrich, D.; Rogers, R. D. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3841–3849. b) Paquette, L. A.; Kang, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2610–2621. c) Paquette, L. A.; Sun, L.-Q.; Friedrich, D.; Savage, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8438–8450. d) Zhang, Y.-D.; Ren, W.-W.; Lan, Y.; Xiao, Q.; Wang, K.; Xu, J.; Chen, J.-H.; Yang, Z. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 665–668.

[161] a) Paquette, L. A.; Moradei, O. M.; Bernardelli, P.; Lange, T. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1875–1878. b) Bernardelli, P.; Moradei, O. M.; Friedrich, D.; Yang, J.; Gallou, F.; Dyck, B. P.; Doskotch, R. W.; Lange, T.; Paquette, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9021–9032. c) Gallou, F.; MacMillan, D. W. C.; Overman, L. E.; Paquette, L. A.; Pennington, L. D.; Yang, J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 135–137.

[162] Referenz 135, 152-153 und 155-161. Weitere Beispiele für die Synthese von Cycloheptenonen und Cyclooctenonen: a) Marvell, E. N.; Titterington, D. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2123–2124. b) Petasis, N. A.; Patane, M. A. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6799–6802. c) Li, X.; Kyne, R. E.; Ovaska, T. V. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5153–5156. d) Li, X.; Keon, A. E.; Sullivan, J. A.; Ovaska, T. V. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3287–3290. e) Jansma, M. J.; Hoye, T. R. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4738–4741.

[163] a) Carling, R. W.; Holmes, A. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 325–326. b) Curtis, N. R.; Holmes, A. B.; Looney, M. G. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 7171–7178. c) Congreve, M. S.; Holmes, A. B.; Hughes, A. B.; Looney, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5815–5816. d) Fuhry, M. A. M.; Holmes, A. B.; Marshall, D. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 2743–2746. e) Pearson, W. H.; Hembre, E. J. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5546–5556. f) Burton, J. W.; Clark, J. S.; Derrer, S.; Stork, T. C.; Bendall, J. G.; Holmes, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7483–7498. g) Harrison, J. R.; Holmes, A. B.; Collins, I. *Synlett* **1999**, 972–974. h) Burton, J. W.; O'Sullivan, P. T.; Anderson, E. A.; Collins, I.; Holmes, A. B. *Chem. Commun.* **2000**, 631–632. i) Anderson, E. A.; Davidson, J. E. P.; Harrison, J. R.; O'Sullivan, P. T.; Burton, J. W.; Collins, I.; Holmes, A. B. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1943–1971. j) O'Sullivan, P. T.; Buhr, W.; Fuhry, M. A. M.; Harrison, J. R.; Davies, J. E.; Feeder, N.; Marshall, D. R.; Burton, J. W.; Holmes, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2194–2207. k) White, J. D.; Martin, W. H. C.; Lincoln, C.; Yang, J. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3481–3483. l) Gilmour, R.; Prior, T. J.; Burton, J. W.; Holmes, A. B. *Chem. Commun.* **2007**, 3954–3956. m) Burton, J. W.; Anderson, E. A.; O'Sullivan, P. T.; Collins, I.; Davies, J. E.; Bond, A. D.; Feeder, N.; Holmes, A. B. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 693–702. n) Mak, S. â. Y. â. F.; Curtis, N. R.; Payne, A. N.; Congreve, M. S.; Wildsmith, A. J.; Francis, C. L.; Davies, J. E.; Pascu, S. I.; Burton, J. W.; Holmes, A. B. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2867–2885. o) Wong, L. S.; K. A. Turner; White, J. M.; Holmes, A. B.; Ryan J. H. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 529–532.

[164] a) Evans, P. A.; Holmes, A. B.; Russell, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 593–596. b) Evans, P. A.; Holmes, A. B.; Russell, K. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6857–6858. c) Evans, P. A.; Holmes, A. B.; Russell, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 3397–3409. d) Evans, P. A.; Holmes, A. B.; Collins, I.; Raithby, P. R.; Russell, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2325–2326. e) Evans, P. A.; Holmes, A. B.; McGeary, R. P.; Nadin, A.; Russell, K.; O'Hanlon, P. J.; Pearson, N. D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 123–138.

[165] a) Harusawa, S.; Kurokawa, T.; Fujii, H.; Yoneda, R.; Kurihara, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37*, 2567–2569. b) Harusawa, S.; Osaki, H.; Fujii, H.; Yoneda, R.; Kurihara, T. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5471–5474. c) Harusawa, S.; Osaki, H.; Yoneda, R.; Kurihara, T.; Ohishi, H. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1203–1206. d) Harusawa, S.; Osaki, H.; Kurowaka, T.; Fujii, H.; Yoneda, R.; Kurihara, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1991**, *39*, 1659–1667. e) Harusawa, S.; Osaki, H.; Fujii, H.; Yoneda, R.; Kurihara, T. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9433–9450. f) Harusawa, S.; Osaki, H.; Takemura, S.; Yoneda, R.; Kurihara, T. *Tetrahedron Letters* **1992**, *33*, 2543–2546. g) Harusawa, S.; Ohishi, H.; Osaki, H.; Tomii, S.; Yoneda, R.; Kurihara, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, *40*, 2185–2187. h) Harusawa, S.; Tomii, S.; Takehisa, C.; Ohishi, H.; Yoneda, R.; Kurihara, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, *40*, 2279–2282. i) Harusawa, S.; Takemura, S.; Osaki, H.; Yoneda, R.; Kurihara, T. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 7657–7666. j) Harusawa, S.; Takemura, S.; Yoneda, R.; Kurihara, T. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 10577–10586. k) Harusawa, S.; Kase, N.; Yoneda, R.; Kurihara, T. *Tetrahedron Letters* **1994**, *35*, 1255–1258. l) Harusawa, S.; Moriyama, H.; Kase, N.; Ohishi, H.; Yoneda, R.; Kurihara, T. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6475–6494.

[166] Funk, R. L.; Abelman, M. M. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3247–3248.

[167] a) Schlessinger, R. H.; Wood, J. L.; Poss, A. J.; Nugent, R. A.; Parsons, W. H. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1146–1147. b) Danishefsky, S.; Vaughan, K.; Gadwood, R.; Tsuzuki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4136–4141.

- [168] Funk, R. L.; Olmstead, T. A.; Parvez, M.; Stallman, J. B. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5873–5875.
- [169] Abelman, M. M.; Funk, R. L.; Munger, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4030–4032.
- [170] Auch Knight beobachte bei der Umlagerung des 15-gliedrigen AVE's das Produkt eines sesselartigen Übergangszustandes. Das beobachtete Diastereomerenverhältnis wich jedoch signifikant von dem von Funk ab (cis:trans = 66:34); siehe auch Referenz 146b.
- [171] Funk, R. L.; Abelman, M. M.; Munger, J. D. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2831–2846. Zur Bestimmung der relativen Energieunterschiede der möglichen Übergangszustände wurden die Spannungsenergien SE der Übergangszustände einer analogen Cope-Umlagerung berechnet und auf eine Claisen-Umlagerung übertragen. Die aus den Energieunterschieden vorhergesagten Diastereomerenverhältnisse stimmten mit den experimentell ermittelten sehr gut überein.
- [172] Beispiele, in denen die 1,2-relative asymmetrische Induktion auch bei anderen Ringgrößen auftrat: a) Begley, M. J.; Cameron, A. G.; Knight, D. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 827–829. b) Begley, M. J.; Cameron, A. G.; Knight, D. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 1933–1938. c) Funk, R. L.; Stallman, J. B.; Wos, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8847–8848.
- [173] Das schlechte Diastereomerenverhältnis ist bei den Testsystemen von Knight nicht nur auf energetisch ähnliche Übergangszustände, sondern auch auf die Bildung zweier isomerer Silylketenacetale während der Reaktionssequenz zurückzuführen. Siehe auch Referenz 146.
- [174] Corey, E. J.; Kania, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1229–1230.
- [175] Weitere Beispiele für die Synthese von Carbocyclen: a) Funk, R. L.; Munger, J. D. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 707–709. b) Cameron, A. G.; Knight, D. W. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3503–3506. c) Funk, R. L.; Olmstead, T. A.; Parvez, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3298–3300. d) Vourloumis, D.; Kim, K. D.; Petersen, J. L.; Magriotis, P. A. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4848–4852.
- [176] a) Bradley, H. M.; Knight, D. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1641–1643. b) Bradley, H. M.; Jones, R. G.; Knight, D. W. *Synlett* **1992**, 479–480. c) Hull, H. M.; Jones, R. G.; Knight, D. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 857–864. d) Hull, H. M.; Jones, R. G.; Knight, D. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1779–1788.
- [177] a) Cooper, J.; Knight, D. W.; Gallagher, P. T. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3031–3034. b) Cooper, J.; Knight, D. W.; Gallagher, P. T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1220–1222. c) Cooper, J.; Knight, D. W.; Gallagher, P. T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 705–713. d) Cooper, J.; Knight, D. W.; Gallagher, P. T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 553–559.
- [178] Funk, R. L.; Munger, J. D. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4319–4320.
- [179] Robertson, J.; Fowler, T. G. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4307–4318.
- [180] Anta, C.; González, N.; Santafé, G.; Rodríguez, J.; Jiménez, C. *J. Nat. Prod.* **2002**, *65*, 766–768.
- [181] Pollex, A. *Viridifungins and Xeniolide F: Target oriented synthesis using different rearrangement reactions of a common substrate class* Dissertation, Technische Universität Dresden, **2006**.
- [182] a) Hiersemann, M. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 2625–2638. b) Hiersemann, M. *Synlett* **1999**, 1823–1825. c) Hiersemann, M. *Synthesis* **2000**, 1279–1290.
- [183] Miller, D. J.; Moody, C. J. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 10811–10843.
- [184] a) Horner, L.; Hoffmann, H.; Wippel, H. G.; Klahre, G. *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2499–2505. b) Wadsworth, W. S.; Emmons, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1733–1738.
- [185] Erstmalige Anwendung einer Sequenz aus OH-Insertion und HWE-Reaktion: Paquet, F.; Sinaÿ, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8313–8315.

- [186] Pollex, A.; Millet, A.; Müller, J.; Hiersemann, M.; Abraham, L. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5579–5591.
- [187] Standardbedingungen zur Einführung einer Benzylschutzgruppe: a) Czernecki, S.; Georgoulis, C.; Provelenghiou, C. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 3535–3536. Einführung nach b) Referenz 186.
- [188] Standardbedingungen zur Einführung einer 4-Methoxybenzylschutzgruppe: a) Horita, K.; Yoshioka, T.; Tanaka, T.; Oikawa, Y.; Yonemitsu, O. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3021–3028. Schützung nach b) Schnabel, C. *Untersuchungen zur Synthese von (-)-15-Acetyl-3-propionylcharaciol Aufbau der dreifach substituierten C=C-Doppelbindung C5/C6* Diplomarbeit, Technische Universität Dortmund, **2007**.
- [189] a) Synthese nach: Paquette, L. A.; Geuvel R.; Sakamoto, S.; Kim, I.H.; Crawford, J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6096–6107. b) Schützung mit Trifluormethansulfonsäure: Iversen, T.; Bundle, D. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1240–1241.
- [190] a) Synthese nach: Ballesteros, P.; Claramunt, R. M. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2557–2564. b) Schützung nach: Nakano, M.; Kikuchi, W.; Matsuo, J. I.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 424–425.
- [191] a) Wessel, H. P.; Iversen, T.; Bundle, D. R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1985**, 2247–2250. b) Rai, A. N.; Basu, A. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2267–2269. c) Nakajima, N.; Horita, K.; Abe, R.; Yonemitsu, O. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4139–4142.
- [192] Garegg, P. J.; Samuelsson, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 978–980.
- [193] a) Appel, R. *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 863–874. b) Appel, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1975**, *14*, 801–811.
- [194] a) Grignard, V. *C.R. Acad. Sci.* **1900**, 1322–1324. b) Grignard, V. *Ann. Chim.* **1901**, *7*, 433–490.
- [195] Darstellung des Organozinkreagenzes: a) Hu, Y.; Yu, J.; Yang, S.; Wang, J.-X.; Yin, Y. *Syn. Commun.* **1998**, *28*, 2793–2800. b) Wang, J.-X.; Fu, Y.; Hu, Y.; Wang, K. *Synthesis* **2003**, 1506–1511. Addition nach c) Frangi, Y.; Gaudemar, M. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *142*, 9–22.
- [196] a) Miyaura, N.; Ishiyama, T.; Ishikawa, M.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6369–6372. b) Marshall, J. A.; Bourbeau, M. P. *J. Org. Chem.* **2001**, *67*, 2751–2754.
- [197] a) Romann, E.; Frey, A. J.; Stadler, P. A.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* **1957**, *40*, 1900–1917. b) Bailey, W. J.; Hermes, M. E.; Klein, W. A. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1724–1725. c) Marshall, J. A.; Andersen, N. H.; Hochstetler, A. R. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 113–118. d) Salomon, R. G.; Coughlin, D. J.; Ghosh, S.; Zagorski, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 998–1007. e) Noda, Y.; Kikuchi, M. *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 1245–1252. f) Weigand, S.; Brückner, R. *Synthesis* **1996**, 475–482.
- [198] Crouch, R. D.; Burger, J. S.; Zietek, K. A.; Cadwallader, A. B.; Bedison, J. E.; Smielewska, M. M. *Synlett* **2003**, 991–992.
- [199] Yadav, J. S.; Reddy, C. S. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1705–1708.
- [200] Amat, M.; Bassas, O.; Cantó, M.; Llor, N.; Santos, M. M. M.; Bosch, J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7693–7702.
- [201] Beispiele für eine Mesylierung mit anschließender basischer Eliminierung: a) Referenz 182b-c. b) Hirose, T.; Sunazuka, T.; Yamamoto, D.; Kojima, N.; Shirahata, T.; Harigaya, Y.; Kuwajima, I.; Omura, S. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6015–6039.
- [202] Schomaker, J. M.; Borhan, B. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 621–624.
- [203] Hiersemann, M. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 2625–2638.
- [204] Beispiele für intramolekulare Aldoladditionen zu 5- und 6-gliedrigen Carbozyklen: a) Paquette, L. A.; Montgomery, F. J.; Wang, T. Z. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7857–7864. b) Shiina, I.; Iwadate, H.; Sakoh, H.; Tani, Y.I.; Hasegawa, M.; Saitoh, K.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* **1997**, 1139–1140. c) Wender, P. A.; Badham, N. F.;

Conway, S. P.; Floreancig, P. E.; Glass, T. E.; Houze, J. B.; Krauss, N. E.; Lee, D. S.; Marquess, D. G.; McGrane, P. L.; Meng, W.; Natchus, M. G.; Shuker, A. J.; Sutton, J. C.; Taylor, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2757–2758. d) Stork, G.; Manabe, K.; Liu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1337–1338.

[205] a) Nakai, T.; Mikami, K.; Taya, S.; Kimura, Y.; Mimura, T. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 69–72. b) Referenz 182b.

[206] Kirsten, M.; Rehbein, J.; Hiersemann, M.; Strassner, T. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4001–4011.

[207] a) Duzee, E. M. v.; Adkins, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 147–151. b) Hartung, W. H.; Simonoff, R. *Org. React.* **1953**, *7*, 263–326. c) Y. Oikawa, T. Tanaka, K. Horita and O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5397–5400. d) Perosa, A.; Tundo, P.; Zinovyev, S. *Green Chem.* **2002**, *4*, 492–494.

[208] a) Referenz 207b. b) Heathcock, C. H.; Ratcliffe, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1746–1757. c) Bindra, J. S.; Grodski, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3240–3241. d) Caine, D.; Smith, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7568–7570.

[209] a) Alonso, E.; Ramón, D. J.; Yus, M. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14355–14368. b) Liu, H.-J.; Yip, J.; Shia, K.-S. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2253–2256. c) Kumaraswamy, G.; Jayaprakash, N. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6500–6502.

[210] In der Literatur sind bisher keine Beispiele zur reduktiven Spaltung einer Benzylgruppe mit Lithiumnaphtalid in Gegenwart eines Esters dokumentiert. Von einem Versuch wurde abgesehen, da bei Julia Zeh die Debenzylierung in Gegenwart eines Esters während der Arbeiten zur Totalsynthese von Ecklonialacton B fehlschlug.

[211] a) Park, M. H.; Takeda, R.; Nakanishi, K. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3823–3824. b) Bartoloméa, J. M.; Alcázar, J.; Andrés, J. I.; De Bruyn, M.; Fernández, J.; Matesanz, E.; Van Emelen, K. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8545–8548.

[212] a) Oikawa, Y.; Yoshioka, T.; Yonemitsu, O. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 885–888. b) Referenz 191c. c) Tanaka, T.; Oikawa, Y.; Hamada, T.; Yonemitsu, O. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3651–3654.

[213] a) Vedejs, E.; Buchanan, R. A.; Watanabe, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8430–8438. b) Ikemoto, N.; Schreiber, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2524–2536.

[214] a) Dess, D. B.; Martin, J. C. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155–4156. b) Körner, M. *Studien zur Totalsynthese von Curvicolid C* Dissertation, Technische Universität Dortmund, **2009**.

[215] Nelson, B. *Palladium(II)-katalysierte Cycloisomerisierung von hochsubstituierten 1,5-Hexadienen* Dissertation, Technische Universität Dortmund, **2012**.

[216] a) Mukaiyama, T.; Inoue, T. *Chem. Lett.* **1976**, *5*, 559–562. b) Inoue, T.; Mukaiyama, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 174–178. c) Schnabel, C. *Synthese von Jatrophan-Diterpenen* Dissertation, Technische Universität Dortmund, **2011**.

[217] Für einen Review zur OH-Insertion, siehe: Miller, D. J.; Moody, C. J. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 10811–10843.

[218] Regitz, M.; Anschutz, W.; Liedhenger, A. *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 3734–3743.

[219] Zeh stellte diese Tatsache bei ihren Arbeiten zur Totalsynthese von Ecklonialacton B fest.

[220] a) Paulissen, R.; Reimlinger, H.; Hayez, E.; Hubert, A. J.; Teyssié, P. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 2233–2236. b) Paulissen, R.; Hayez, E.; Hubert, A. J.; Teyssié, P. *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 607–608.

[221] Pipette, die einen Boden aus Watte und etwas Kieselgel enthält.

[222] a) Frigerio, M.; Santagostino, M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8019–8022. b) Frigerio, M.; Santagostino, M.; Sputore, S.; Palmisano, G. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7272–7276.

[223] a) Lehmann, H.-G.; Wiechert, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 300–301. b) Henrick, C. A.; Boehme, E.; Edwards, J. A.; Fried, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5926–5927. c) Stork, G.; Matthews, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 445–446.

[224] a) Burri, K. F.; Cardone, R. A.; Chen, W. Y.; Rosen, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7069–7071. b) Stork, G.; Nakamura, E. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4010–4011; c) Nicolaou, K. C.; Seitz, S. P.; Pavia, M. R.; Petasis, N. A. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4011–4013.

[225] K₂CO₃/18-Krone-6: a) Aristoff, P. A. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1954–1957. b) Nicolaou, K. C.; Seitz, S. P.; Pavia, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2030–2031. c) Schlessinger, R. H.; Poss, M. A.; Richardson, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3112–3114. d) Paquette, L. A.; Wang, T.-Z.; Philippo, C. M. G.; Wang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3367–3374. e) Richardson, T. I.; Rychnovsky, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12360–12361. f) Nicolaou, K. C.; Pastor, J.; Winssinger, N.; Murphy, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5132–5133. g) Suzuki, Y.; Nishimaki, R.; Ishikawa, M.; Murata, T.; Takao, K.-i.; Tadano, K.-i. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8595–8607. h) Smith, A. B.; Verhoest, P. R.; Minbiole, K. P.; Schelhaas, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4834–4836. i) Smith, A. B.; Minbiole, K. P.; Verhoest, P. R.; Schelhaas, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10942–10953. j) Suzuki, T.; Usui, K.; Miyake, Y.; Namikoshi, M.; Nakada, M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 553–556. k) Smith, A. B.; Razler, T. M.; Ciavarri, J. P.; Hirose, T.; Ishikawa, T. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4399–4402. l) Jiang, X.; Liu, B.; Lebreton, S.; De Brabander, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6386–6387. m) Jung, M. E.; Zhang, T.-H.; Lui, R. M.; Gutierrez, O.; Houk, K. N. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6933–6940.

[226] NaH: a) Referenz 223c. b) Referenz 224a. c) Referenz 224c. d) Kodama, M.; Shiobara, Y.; Sumitomo, H.; Fukuzumi, K.; Minami, H.; Miyamoto, Y. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2157–2160. e) Smith, A. B.; Dorsey, B. D.; Visnick, M.; Maeda, T.; Malamas, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3110–3112. f) Marshall, J. A.; DeHoff, B. S. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4849–4860. g) Stocksdale, M. G.; Ramurthy, S.; Miller, M. J. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1221–1225. h) Zhang, J.; Xu, X. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 941–943. i) Ando, K.; Narumiya, K.; Takada, H.; Teruya, T. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1460–1463. j) Ando, K.; Sato, K. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1284–1287.

[227] NaH/18-Krone-6: a) Marshall, J. A.; DeHoff, B. S. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4873–4876. b) Referenz 226f. c) Yao, H.; Gao, Y.; Liu, P.; Sun, B.; Xu, X. *Synlett* **2007**, 571–574. d) Menche, D.; Hassfeld, J.; Li, J.; Rudolph, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6100–6101.

[228] NaHDMS: Smith, A. B.; Safonov, I. G. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 635–637.

[229] NaI/DBU: Referenz 226i-j.

[230] LiCl/Et₃N oder i-Pr₂NEt: a) Referenz 225g. b) Lu, L.; Zhang, W.; Carter, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7253–7255. c) Winbush, S. M.; Mergott, D. J.; Roush, W. R. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1818–1829.

[231] LiCl/DBU: a) Blanchette, M. A.; Choy, W.; Davis, J. T.; Essensfeld, A. P.; Masamune, S.; Roush, W. R.; Sakai, T. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2183–2186. b) Tius, M. A.; Fauq, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1035–1039. c) Tius, M. A.; Fauq, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6389–6391. d) Burova, S. A.; McDonald, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2495–2500.

[232] LiHMDS: Nicolaou, K. C.; Snyder, S. A.; Huang, X.; Simonsen, K. B.; Koumbis, A. E.; Bigot, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10162–10173.

[233] LiOi-Pr: Referenz 224b.

[234] Unter Pseudoverdünnung versteht man die sehr langsame Zugabe des Substrates zum Reaktionsgemisch. Dadurch wird die Konzentration des zur Verfügung stehenden Substrates während der gesamten Reaktionszeit künstlich sehr gering gehalten.

[235] Gille, A. *Gosteli–Claisen-Umlagerung von Propargylvinylethern in verschiedenen Reaktionskaskaden* Dissertation Teil 2, Technische Universität Dortmund, **2011**.

- [236] Erste Erwähnung der Kupfer(II)-bis(oxazoline) des in dieser Arbeit eingesetzten Typs: a) Evans, D. A.; Miller, S. J.; Leckta, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6460–6461. b) Evans, D. A.; Leckta, T.; Miller, S. J. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7027–7030.
- [237] Für einen Review über Bis(oxazolin)-Liganden in der Synthese, siehe: Desimoni, G.; Faita, G.; Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, PR284–PR437.
- [238] McKennon, M. J.; Meyers, A. I.; Drauz, K.; Schwarm, M. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3568–3571.
- [239] (S)-*tert*-Leucinol **356** wurde nach der angegebenen Methode von Florian Quentin synthetisiert und mir zur Verfügung gestellt.
- [240] Sakakura, A.; Kondo, R.; Ishihara, K. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1971–1974.
- [241] Verlässliche Aussagen über die Natur des Übergangszustandes konnten nicht getätigt werden, da die absolute Konfiguration des α -Ketoesters (1S)-**307a** nicht bestimmt werden konnte.
- [242] Der Vorzug der *s-trans* Konfiguration bei α -Dicarbonylverbindungen ist ein gut dokumentiertes Phänomen. Die einzige α -Dicarbonylverbindung, bei der eine *s-cis* Konfiguration beobachtet wurde, ist Glyoxal: Durig, J. R.; Tong, C. C.; Li, Y. S. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 4425–4427. Sobald Glyoxal substituiert war, konnte nur noch die *s-trans* Konfiguration beobachtet werden: a) Hagen, K.; Hedberg, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8266–8269. b) Dyllick-Brenzinger, C. E.; Bauder A. *Chem. Phys.* **1978**, *30*, 147–153. c) Danielson, D. D.; Hedberg, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3730–3734. d) Verheijdt, P. L.; Cerfontain, H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1982**, 1541–1547. e) Isaksson, R.; Liljefors, T. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 1351–1356.
- [243] Rehbein konnte Hinweise für eine mögliche Konkurrenz von Wasser um die Bindungsstellen am Kupfer erhalten. Sie versetzte dazu die Reaktionslösung [AVE in (CH₂Cl)₂ mit 5 mol% (S,S)-**181a** als Kat.] mit 2 bzw. 4 zusätzlichen Äquivalenten Wasser und bestimmte den Umsatz nach jeweils 1 h. Der Umsatz ging dabei von 42% (0 eq H₂O) auf 25% (2 eq H₂O) bzw. 18% (4 eq H₂O) zurück. Siehe Referenz 120.
- [244] Williams, J. M.; Jobson, R. B.; Yasuda, N.; Marchesini, G.; Dolling, U.-H.; Grabowski, E. J. J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5461–5464.
- [245] Lipshutz, B. H.; Lee, C.-T.; Servesko, J. M. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4713–4716.
- [246] Laganis, E. D.; Chenard, B. L. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5831–5834.
- [247] Neises, B.; Steglich, W. *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 556–557.
- [248] Gosh, A. K.; Gong, G. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1437–1440.
- [249] Wojtas, P. *Studien zur transannularen katalytisch-asymmetrischen Gosteli–Claisen-Umlagerung als Schlüsselschritt in der Totalsynthese von (+)-Xenolid F* Diplomarbeit, Technische Universität Dortmund, **2010**.
- [250] Zurwerra, D.; Glaus, F.; Betschart, L.; Schuster, J.; Gertsch, J. r.; Ganci, W.; Altmann, K.-H. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16868–16883.
- [251] Jaschinski, T.; Hiersemann, M. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4114–4117.
- [252] Durch Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der unkatalysierten Gosteli–Claisen-Umlagerung aller vier Doppelbindungsisomere eines azyklischen AVE's konnte Rehbein zeigen, dass ein AVE mit der Konfiguration (E,E) die mit Abstand höchste Reaktivität aufweist. (Z,E)-konfigurierte AVE's folgen mit der zweithöchsten Reaktivität, siehe auch Referenz 120.
- [253] Parikh, J. R.; Doering, W. v. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5505–5507.
- [254] Breitmaier, E.; Jung, G. *Organische Chemie - Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur*, 4. Aufl., Thieme: Stuttgart, **2005**, 98–120.
- [255] Ando, K. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4105–4108.

- [256] Still, W. C.; Gennari, C. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4405–4408.
- [257] Ando, K. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1934–1939.
- [258] a) Dias, L. C.; Meira, P. R. R. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4762–4773. b) Ando, K. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4745–4749.
- [259] Pihko, P. M.; Salo, T. M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4361–4364.
- [260] Taffa, D. H.; Kathiresan, M.; Walder, L. *Langmuir* **2009**, *25*, 5371–5379.
- [261] Gille, A. *Synthese des C1–C18-Fragments von (-)-Lytophilippin A* Dissertation Teil 1, Technische Universität Dortmund, **2011**.
- [262] Auch Zeh konnte bei der Synthese von Ecklonialacton B keine Abnahme der Diastereoselektivität beobachten. Für ein Beispiel mit sinkender Diastereoselektivität durch Katalysatoreinsatz, siehe Referenz 120.
- [263] Evans, D. A.; Rovis, T.; Kozlowski, M. C.; Downey, C. W.; Tedrow, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9134–9142.
- [264] Die Verringerung der Diastereoselektivität von (*S,S*)-**181a** gegenüber (*R,R*)-**183a** ist in der Literatur ein gut dokumentiertes Phänomen, siehe auch Referenz 120.
- [265] Quentin, F. unveröffentlichte Ergebnisse.
- [266] Für eine Optimierung der Katalysatorbeladung bei der Umlagerung von (*Z,E*)-**298a** war nicht mehr genug Substrat vorhanden.
- [267] Alle bislang getesteten (*Z,Z*)-konfigurierten Allylvinylderivate lieferten sowohl katalysiert als auch unkatalysiert identische Diastereoselektivitäten. siehe auch Kapitel 2.3.2.
- [268] Für Details siehe Kap. 2.3.2 und die darin enthaltenen Referenzen.
- [269] Gregg, C.; Perkins, M. V. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 6845–6854.
- [270] Beispiele für eine DIBAL-H-Reduktion mit anschließender Oxidation zum Aldehyd: a) Rentsch, A.; Kalesse, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11381–11384. b) Huang, J.; Yang, J. R.; Zhang, J.; Yang, J. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 3212–3222.
- [271] Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925.
- [272] a) Miescher, K. *Helv. Chim. Acta* **1946**, *29*, 743–752. b) Stahl, E., Kaltenbach. U. *J. Chromatog.* **1961**, *5*, 351–355.
- [273] Juaristi, E.; Martinez-Richa, A.; Garcia-Rivera, A.; Cruz-Sanchez, J. S. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2603–2606.
- [274] Romeis, B. *Mikroskopische Technik* **1968**, R. Oldenbourg Verlag München, 16. Auflage, S. 593.
- [275] Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [276] a) Beckert, R.; Fanghänel, E.; Habicher, W. D.; Metz, P.; Pavel, D.; Schwetlick, K. *Organikum*, **2004**, Wiley, Weinheim, 22. vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. b) Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **2005**, Thieme, Stuttgart, 7. überarbeitete Auflage.
- [277] a) Hecht, S. S.; Hoffmann, D.; Amin S. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2394–2398. b) Shan, W.; Wu, Y.; Ren, L.; Dong, J.; Jr, Z.; Chen, G. *Chem. Pharm. Bull.* **2005**, *53*, 1587–1590.
- [278] McElwee-White, L.; Dougherty, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3466–3474.

- [279] a) Regitz, M.; Martin, R. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 819–824. Synthese nach: b) Gois, P. M. P.; Afonso, C. A. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3798–3810.
- [280] Das Nebenprodukt konnte lediglich durch hochaufgelöste Massenspektroskopie detektiert werden; HRMS (ESI) Berechnet für C₁₈H₂₁ClO₅P ([M+H⁺]): 383.08096, Gefunden: 383.08127. Die Struktur wurde aufgrund der Identifizierung des Nebenproduktes, das einige Stufen nach Verwendung von **394** auftrat, vorgeschlagen.
- [281] (S)-*tert*-Leucinol (S)-**356** wurde nach der angegebenen Vorschrift von Florian Quentin synthetisiert und mir zur Verfügung gestellt.
- [282] Janey, J. M.; Iwama, T.; Kozmin, S. A.; Rawal, V. H. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9059–9068.
- [283] Evans, D. A.; Burgey, C. S.; Paras, N. A.; Vojkovsky, T.; Tregay, S. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5824–5825.
- [284] Jokić, M.; Čaplar, V.; Portada, T.; Makarević, T.; Šijaković Vujičić, N.; Žinić, M. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 509–513.
- [285] Teichert, A.; Pfaltz, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3360–3362.
- [286] Venkatraman, S.; Wipf, P. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4659–4662.
- [287] (4*R*,4'*R*)-2,2'-(propan-2,2-diyl)bis(4-benzyl-4,5-dihydrooxazol) wurde bei Aldrich gekauft.
- [288] Der (S,S)-konfigurierte(II)-chlorid-Komplex wurde bereits charakterisiert: Evans, D. A.; Johnson, J. S.; Olhava, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1635–1649.
- [289] Die Struktur von [Cu{(S,S)-phenyl-box}(H₂O)₂](SbF₆)₂ wurde durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelt: Evans, D. A.; Rovis, T.; Johnson, J. S. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1407–1415.
- [290] Barma, D. K.; Bandyopadhyay, A.; Capdevila, J. H.; Falck, J. R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4755–4757.
- [291] Bajwa, J. S. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2299–2302.
- [292] Morimoto, Y.; Yokoe, C. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8981–8984.
- [293] Fuji, K.; Watanabe, Y.; Ohtsubo, T.; Nuruzzaman, M.; Hamajima, Y.; Kohno, M. *Chem. Pharm. Bull.* **1999**, *47*, 1334–1337.
- [294] Burger, A.; Clark, J. E.; Nishimoto, M.; Muerhoff, A. S.; Masters, B. S. S.; Ortiz de Montellano, P. R. *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 1418–1424.
- [295] Hashimoto, M.; Liu, Y.; Fang, K.; Li, H.-y.; Campiani, G.; Nakanishi, K. *Bioorgan. Med. Chem.* **1999**, *7*, 1181–1194.
- [296] SIGMA-Aldrich: Ace-Druckreaktionsgefäß, Gewindetyp A, Volumen 15 ml (10.2 cm) oder 35 ml (17.8 cm) mit #7, Ace-Thred PTFE-Gewinde und FETFE O-Ring.
- [297] Das Verhältnis der beiden α -Ketoester konnte nicht exakt ermittelt werden. Es konnte lediglich auf ca. 1:1 geschätzt werden.
- [298] Emde, U.; Koert, U. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1889–1904.
- [299] Schnabel, C.; Hiersemann, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2555–2558.
- [300] Babu, R. S.; Rajkumar, M.; Srividya, R.; Yadav, J. S.; Sabitha, G. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1149–1151.
- [301] Naidu, S. V.; Gupta, P.; Kumar, P. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7624–7633.

[302] Imagawa, H.; Tsuchihashi, T.; Singh, R. K.; Yamamoto, H.; Sugihara, T.; Nishizawa, M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 153–155.

[303] Mohapatra D. K.; Bhattasali, D.; Gurjar, M. K.; Khan, M. I.; Shashidhara, K. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 6213–6224.

[304] Matsuo, J. I.; Kawana, A.; Yamanaka, H.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* **2003**, 182–183.

[305] System: *Smartline* Knauer HPLC, [Pumpe K-1800, UV-Detektor 2600 (247 nm), Autosampler 3900, Chromgate software V3.16].

[306] Das 1D-NOE-Spektrum wurde vom Produkt der katalysierten Umlagerung von (*E,E*)-**298a** mit [Cu{(S,S)-*t*-butyl-box}(PhOH)₂](SbF₆)₂ als Katalysator aufgenommen (*trans:cis* = 62:38).

[307] Das 1D-NOE-Spektrum wurde vom Produkt der katalysierten Umlagerung von (*Z,E*)-**298b** mit [Cu{(R,R)-phenyl-box}(H₂O)₂](SbF₆)₂ als Katalysator aufgenommen (*trans:cis* = 23:77).

[308] Das 1D-NOE-Spektrum wurde vom Produkt der katalysierten Umlagerung von (*E,E*)-**298c** mit [Cu{(S,S)-*t*-butyl-box}(PhOH)₂](SbF₆)₂ als Katalysator aufgenommen (*trans:cis* = 51:49).

[309] Die *trans*-Konfiguration wurde aufgrund der Ähnlichkeit der NMR-Spektren von **308d** mit den anderen *trans*-konfigurierten Umlagerungsprodukten vorgeschlagen. Ein Nachweis mittels 1D-NOE-Spektroskopie erfolgte nicht.

[310] Die *cis*-Konfiguration wurde aufgrund der Ähnlichkeit der NMR-Spektren von **308d** mit den anderen *cis*-konfigurierten Umlagerungsprodukten vorgeschlagen. Ein Nachweis mittels 1D-NOE-Spektroskopie erfolgte nicht.