

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
DEPARTMENT CHEMIE
LEHRSTUHL FÜR ORGANISCHE CHEMIE I

Synthese des C1-C40-Gerüsts von Pulvomycin

Sebastian Wienhold

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

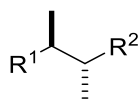
Vorsitzender: Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Thorsten Bach
2. Prof. Dr. Lukas Hintermann

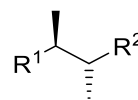
Die Dissertation wurde am 07.08.2019 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 02.09.2019 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 01. Februar 2016 bis 31. August 2019 unter der Leitung von Prof. Dr. Thorsten Bach am Lehrstuhl für Organische Chemie I der Technischen Universität München angefertigt.

In dieser Arbeit wird von der Konvention Gebrauch gemacht, die Relativkonfiguration von Racematen durch gerade Balken (fett oder gestrichelt), die Absolut- und Relativkonfiguration enantiomerenreiner oder enantiomerenangereicherter Verbindungen in Keilform (fett oder gestrichelt) darzustellen.



Racemat



enantiomerenreine oder
enantiomerenangereicherte Verbindung

Danksagung

Ich möchte mich insbesondere bei meinem Doktorvater Thorsten Bach bedanken. In unseren fachlichen Diskussionen habe ich dank seiner konstruktiven Art unglaublich viel gelernt und mich persönlich weiterentwickelt. Auch an die privaten Gespräche und Schafkopf-Runden am Mattsee denke ich sehr gerne zurück.

Dem Verband der Chemischen Industrie (VCI) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung während meiner Promotion.

Klaus Köhler und Lukas Hintermann danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und des Koreferats.

Niemandem habe ich im Hinblick auf meine Promotion mehr zu verdanken als meiner Chemielaborantin Sabrina Hackl. Ohne ihre Hilfe, ihre fantastische Motivation und ihren persönlichen Beistand wäre meine Arbeit nicht halb so erfolgreich gewesen. Danke, Sabrina!

Außerdem möchte ich mich bei meinen Boxkollegen Alena Hölzl, „Nice Guy“ Chris Schiwiek und Hanusch Grab für die tolle Atmosphäre und meistens gute Musik bedanken. Besonders die spannenden fachlichen Diskussionen mit Hanusch werde ich sehr vermissen. Acetonitril rules! Lukas Fritz danke ich für die tolle Zusammenarbeit auf unserem gemeinsamen Thema.

Bei Andreas Bauer, Stefan Breitenlechner und Olaf Ackermann bedanke ich mich für ihre Hilfe mit Säulenautomaten, Messmethoden und weiterem praktischen Handwerkszeug. Vielen Dank auch an Kerstin Voigt für die unermüdliche Hilfe bei allen bürokratischen Hürden.

Allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern unseres AKs danke ich für ihre Freundschaft, die Unterstützung bei allen Problemen und die angenehme Atmosphäre während der Promotion.

Vielen Dank auch an meine Forschungspraktikanten und Bacheloranten Derya, Noé, Nadine, Niklas, Sophia, Raphael und Lars für ihre Unterstützung im Labor.

Allergrößter Dank gebührt natürlich meiner Frau Kerstin und meinem Sohn Alexander, die lange Arbeitszeiten und blankliegende Nerven ertragen mussten und trotzdem immer zu mir gehalten und mir mit ihrer Liebe den Rücken gestärkt haben. Ich liebe euch!

Besonders möchte ich auch bei meinen Eltern bedanken, die meine chemischen Experimente auf ihrem Balkon ertragen und auch über angeätzte Gartenmöbel hinweggesehen haben. Ohne eure Hilfe und tolle Erziehung wäre ich heute nicht der Mensch, der ich bin. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich auch bei meinem besten Freund Michael Wiedemann (und seinen Eltern Jürgen und Uschi), der in enger Freundschaft immer zu mir gestanden hat.

Vielen Dank auch an meine Brüder Matze und Leo, meine beiden Omas und Opas und den Rest der Familie, bei denen ich immer eine entspannte Zeit genießen kann.

*Für Tina, Alex
&
meine Familie*

Inhaltsverzeichnis

I. Theoretischer Teil	1
1. Einleitung: Fragilität, Resilienz und Antifragilität	1
2. (-)-Pulvomycin	10
2.1. Historie.....	10
2.2. Biosynthese.....	11
2.3. Biologische Aktivität.....	12
3. Bisherige Studien	13
4. Aufgabenstellung und Strategie	21
5. Ergebnisse und Diskussion	24
5.1. Synthese des C1-C7-Vinylidids.....	24
5.1.1. Vinylsilane, Vinylstannane und Vinylmagnesium-Reagenzien.....	27
5.1.2. Hydroiodierung mittels <i>Schwartz</i> -Hydrozirkonierung.....	36
5.2. Synthese und Testreaktionen des C8-C11-Linchpins.....	44
5.3. Synthese des C12-C23-Triens.....	57
5.3.1. Synthese des C12-C23-Aldehyds.....	57
5.3.2. Synthese des C1-C23-Macrolactons.....	66
5.4. Optimierung der Synthese des C24-C40-Ketons.....	75
5.5. Die Aldolreaktion: Synthese des nördlichen C12-C40-Fragments.....	88
5.6. Das C1-C40-Kohlenstoffgerüst und Versuche zur Macrolactonisierung.....	100
5.7. Alternative Ansätze zur Synthese des Macrolactons.....	109
6. Zusammenfassung und Ausblick	122
II. Experimenteller Teil	127
1. Allgemeine Methoden	127
1.1. Arbeitstechniken.....	127
1.2. Lösungsmittel und Reagenzien.....	127
1.3. Analytik.....	128
2. Synthesevorschriften	131
2.1. Synthese des C1-C7-Fragments.....	131

2.1.1.	Erfolgreiche Synthesen des C1-C7-Fragments	131
2.1.2.	Nicht zielführende Versuche zur Synthese des C1-C7-Fragments	149
2.2.	Synthese des C8-C11-Linchpins.....	167
2.2.1.	Erfolgreiche Synthese des C8-C11-Linchpins	167
2.2.2.	Testreaktionen des C8-C11-Linchpins	174
2.2.3.	Nicht zielführende Versuche zur Synthese des C8-C11-Linchpins	178
2.3.	Synthese des C12-C23-Triens	193
2.4.	Synthese des C1-C23-Modellmacrolactons.....	222
2.5.	Optimierung der Synthese des C24-C40-Ketons.....	233
2.6.	Synthese des C12-C40-Aldols	298
2.7.	Synthese des C1-C40-Kohlenstoffgerüsts von (-)-Pulvomycin.....	314
2.7.1.	Synthese des C1-C40-Kohlenstoffgerüsts von (-)-Pulvomycin (Route A) .	314
2.7.2.	Synthese des C1-C40-Kohlenstoffgerüsts von (-)-Pulvomycin (Route B)..	336
2.7.3.	Nicht zielführende Synthesen des C1-C40-Fragments	356
III.	Abkürzungsverzeichnis.....	365
IV.	Literaturverzeichnis.....	368

I. Theoretischer Teil

1. Einleitung: Fragilität, Resilienz und Antifragilität

*He faced down Lerna's hydra
Barking and howling,
Its murderous teeth snapping
In all its thousand heads
That he chopped off and seared
To ash.*

- Euripides, "Herakles", Vers 539-544.^[1]



Abbildung 1. Vasendarstellung: Herakles und Iolaos bekämpfen die Hydra (540 bis 530 v. Chr., Attika).

Herakles, Held der griechischen Mythologie und unehelicher Sohn des Gottes Zeus und der sterblichen Alkmene, wurde von Hera, der Gemahlin des Zeus, dazu gebracht, in einem Anfall von Wahnsinn seine Frau und Kinder zu erschlagen. Als Sühne riet ihm die Pythia, das Orakel von Delphi, sich zwölf Jahre in den Dienst des Eurystheus zu stellen. Dieser erlegte ihm zwölf Taten auf, die als die „Arbeiten des Herakles“ Bekanntheit erlangten. Seine zweite Aufgabe war die Tötung der vielköpfigen Hydra, auch lernäische Schlange genannt. Sie lebte in den Sümpfen von Lerna in der Argolis, aus welchen sie gelegentlich herauskam, Viehherden tötete und die Bevölkerung terrorisierte. Herakles trieb sie mit Schüssen brennender Pfeile aus ihrem Versteck, packte ihre Häuse und schlug ihr einen Kopf nach dem anderen ab. Doch die Hydra

besaß die Eigenschaft, für jeden ihrer Köpfe, der ihr abgeschlagen wurde, zwei neue Köpfe nachwachsen lassen zu können. Herakles Neffe Iolaos eilte ihm mit einer Fackel zu Hilfe, mit der Herakles die enthaupteten Hälse ausbrannte und die Hydra schließlich besiegte.^[1]

Die Hydra gilt als Sinnbild für Situationen, in denen jeder Versuch zur Bewältigung von Problemen nur zu deren Verstärkung führt. Dieses Konzept wurde in der neueren Literatur unter anderem von *Nassim N. Taleb* unter dem Begriff „Antifragilität“ geprägt.

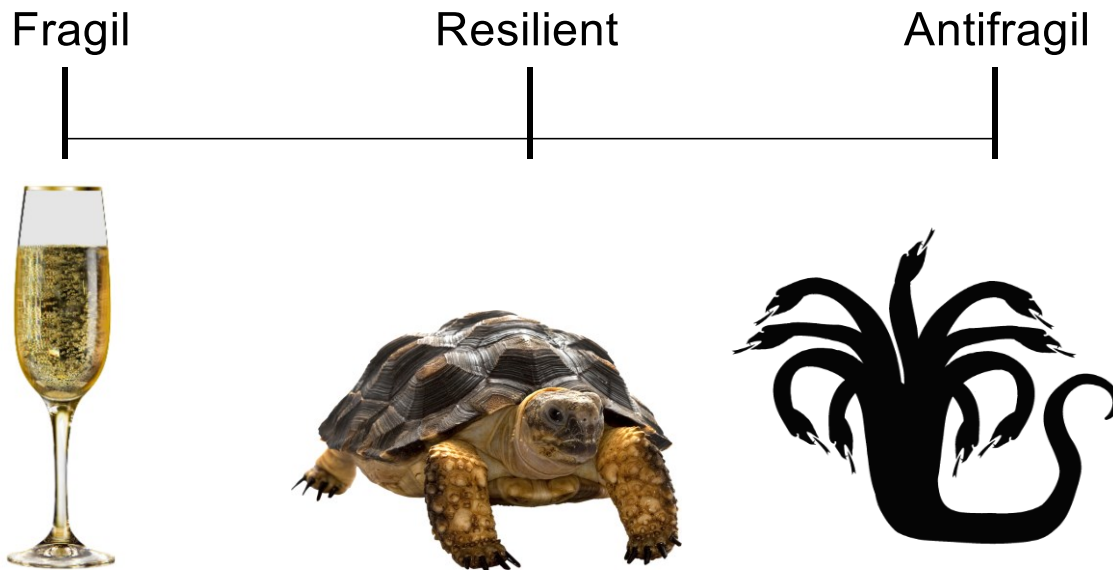


Abbildung 2. Einordnung von Antifragilität nach *N. N. Taleb*.^[2]

Weit verbreitet ist das Konzept der Fragilität und der Resilienz. Fragile Objekte besitzen nur eine geringe Elastizität gegenüber instabilen Bedingungen und Schocks. Wie ein umgestoßenes Glas, das das Umkippen auf die Tischplatte zwar übersteht, beim Sturz auf den Boden jedoch in Scherben zerbricht, ist die Grenze der Widerstandsfähigkeit schnell erreicht. Das Resiliente oder Robuste widersteht Erschütterungen wesentlich besser. Widrigen Bedingungen setzt es große Stabilität und Unveränderbarkeit bis zu einem hohen Niveau entgegen. Erst ab äußerst starker Belastung nehmen auch robuste Objekte Schaden. Antifragile Dinge dagegen profitieren von Erschütterungen: Unter ungeordneten Umweltbedingungen, bei Angriffen und der Einwirkung von Stressoren entwickeln sie sich besonders positiv (Abbildung 2).^[2] Während diese Eigenschaft durch den Mythos der antifragilen Hydra versinnbildlicht wird, existieren auch viele ganz reale Beispiele für die große Bedeutung dieses Konzepts in unserem Leben. Aus politischer Sicht fällt negativ die Entwicklung des Terrorismus als Reaktion auf militärische Interventionen auf: Während der Plan, den Terrorismus durch staatliche „Anti-Terror-Strategien“ wie umfassende Überwachung und (präventiven) Einsatz von Polizei und

Militär niederzuhalten, nur selten funktioniert, tritt langfristig meist eine Verschärfung des Problems auf.^[3] Der aussichtslose Kampf gegen einen Feind, der kaum vollständig mitsamt seiner Ideologie ausgelöscht werden kann, scheint zwar in diesem Fall moralisch geboten, aufgrund der Antifragilität dieses weit verzweigten Netzwerks kann jedoch dessen Zerschlagung nicht bewerkstelligt werden. Die regionale Diversifikation von Knotenpunkten in Netzwerken, auch Distribution genannt, stellt grundsätzlich eine geeignete Methode dar, dessen Fragilität drastisch zu verringern. In netzwerkzentrierten Systemen bewirken Angriffe dessen Adaptation, Evolution und Erhöhung der Resistenz.^[4] Ein Paradebeispiel eines dezentralen, resistenten Netzwerks stellt das aus dem ARPANET (*Advanced Research Projects Agency Network*) hervorgegangene Internet dar, wie wir es heute kennen.

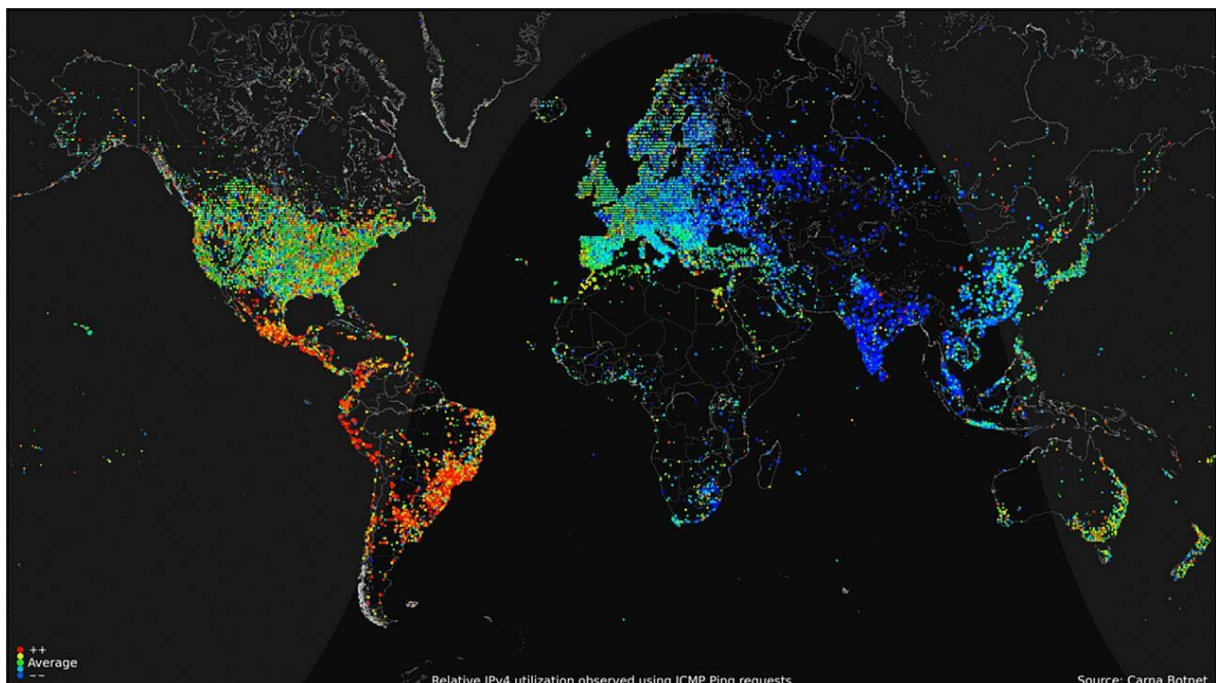


Abbildung 3. Mittels eines Botnets anhand von Pings erstellte geographische Karte des Internets im Jahr 2012.^[5]

Die weltweite Verteilung der Netzknoten des Internets sowie deren ausgeprägte Vernetzung untereinander ermöglichen weltweiten, ungehinderten Datenaustausch (Abbildung 3). Autoritäre Staaten versuchen zur Stabilisierung ihrer Macht und Etablierung umfassender Überwachung Zensur auszuüben und den freien Zugang zu Informationen zu unterbinden. Aufgrund der Antifragilität des Netzwerks, das auf den externen Druck mit evolutionären Anpassungen wie Proxy-Servern und anonymen Browsern reagiert, zeigen diese Maßnahmen jedoch langfristig keinen Erfolg.^[6] Ebenso wie das klassische Internet basiert auch das weltweite Finanzsystem auf untereinander verbundenen Instituten, deren Netzwerk jedoch empfindlicher auf Störungen reagiert, wie die Finanzkrise 2007/2008 gezeigt hat. Dem

Netzwerk wird in Studien eine fragile Tendenz nachgewiesen, die die Ausbreitung des Liquiditätsengpasses im Zuge der Krise beförderte und weltweite Probleme nach sich zog.^[7] Als Folge der Krise entwickelten sich alternative netzwerkzentrierte Währungssysteme.^[7b,8] Dezentrale Netzwerke wie Bitcoin stellen Konsens zwischen ihren weltweit verteilten Knotenpunkten her. Sie ermöglichen somit die direkte, vertrauensfreie Übertragung von finanziellen Informationen beziehungsweise Werten ohne Intermediäre auf einer *Peer-to-peer*-Basis zwischen den Teilnehmern. Derartige *Open Source* Netzwerke zeigen eine besonders hohe Antifragilität gegenüber externen Angriffen, da bereits ein erhaltener Knotenpunkt, auf dem die gespeicherte Historie erhalten bleibt, ihr Überleben sichert und die Entwicklung geeigneter Gegenmaßnahmen befördert.

Analoge Netzwerke finden sich insbesondere auch in biologischen Systemen. Die Umwelt, in der wir leben, erlegt Lebewesen Bedingungen auf, denen sie sich anpassen müssen, um zu überleben (*Top-Down*). Diese Stressoren führen zur evolutionären Veränderung der Spezies auf unserem Planeten, deren Anpassungsfähigkeit auf genetischer wie auch auf metabolischer Ebene ihr Fortbestehen als Art sichert.^[9] Die Überkompensation der Stressoren kann zur Entwicklung weiterer nützlicher Eigenschaften und Fähigkeiten führen, die eine geeignete Antwort auf zukünftige Herausforderungen darstellen (*Bottom-Up*). Da die Natur kein intelligentes, zielgerichtetes Design nutzen kann, um einen Organismus für seine Lebensbedingungen zu optimieren, kommt hier stattdessen Optionalität zum Einsatz. Die Schädigung einzelner Individuen liefert Informationen für die hierarchisch übergeordnete Organisation. Dies trifft sowohl auf die Menschheit als technologische Spezies zu, die aufgrund ihrer weltweiten Organisation über adäquate Kommunikationsmethoden zum Austausch von Erfahrungen verfügt, als auch auf jeden Organismus auf genetischer Ebene.

Bakterien sind neben der Veränderung des individuellen Genoms durch Mutation und dessen Vererbung (vertikaler Gentransfer) auch zur Weitergabe genetischer Informationen an andere Individuen und sogar andere Spezies befähigt (horizontaler Gentransfer).

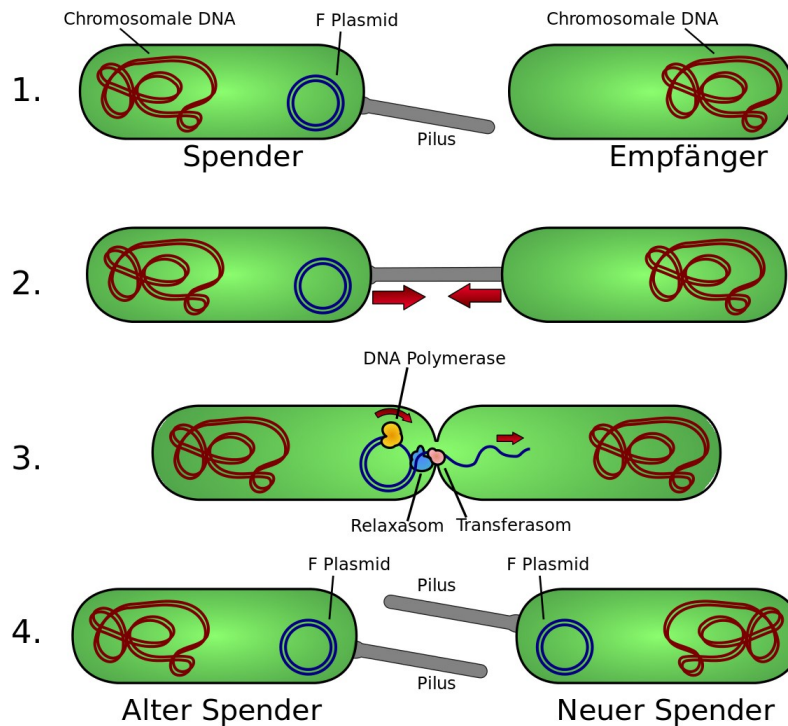


Abbildung 4. Übertragung eines Plasmids durch Konjugation.^[5]

Bereits 1944 wurde von *O. T. Avery et al.* der horizontale Gentransfer mittels Weitergabe von DNA zwischen Bakterien nachgewiesen.^[10] In Form von Plasmiden kann die genetische Information bei der Konjugation in ein anderes Individuum kopiert und anschließend vom Empfänger verwendet werden (Abbildung 4). Problematisch ist insbesondere die Übertragung von Genen für Antibiotikaresistenzen oder Toxine auf pathogene Spezies, da dies zu einer besonders effizienten Verbreitung dieser für den Menschen unerwünschten Eigenschaften und Bildung potentiell sehr gefährlicher Krankheitserreger führen kann.^[11] Unter anderem aufgrund dieses Netzwerkeffekts kann die unprofessionelle Anwendung von Antibiotika zur schnellen Entwicklung von resistenten Bakterienstämmen führen. Problematisch ist insbesondere die Verwendung großer Mengen Antibiotika in der Tierhaltung, die vorsorglich verabreicht werden und sich in den Ausscheidungen der Tiere anreichern. Die Zugabe von Antibiotika als Wachstums- und Leistungsförderer zum Tierfutter wurde zwar 2006 in der EU und 2017 in den USA verboten, weltweit ist sie jedoch weiterhin in vielen Ländern gängige Praxis.^[12] Darüber hinaus bleibt bei der Infektion eines Tiers einer Herde die vorsorgliche Behandlung der ganzen Herde mit Antibiotika erlaubt. Die ausgeschiedene Gülle bietet einen attraktiven Lebensraum für Mikroorganismen, sofern diese in der Lage sind, eine Resistenz gegen das vorliegende Antibiotikum zu entwickeln. Diese Antibiotika werden jedoch nicht nur für die Tierhaltung, sondern auch beim Menschen angewendet. Sollte das entstandene Resistenzgen auf dem oben besprochenen Weg in einen pathogenen Organismus gelangen, kann dessen Ausbreitung mit

dem eingesetzten Antibiotikum nicht mehr inhibiert werden. Reichern sich mehrere Resistenzgene in einem Keim an wird von Multiresistenzen gesprochen. 2017 wurden in einer Studie von *Greenpeace* Gülleproben aus 19 Schweineställen untersucht, wovon 68% multiresistente Keime und 79% Antibiotika-Wirkstoffe enthielten.^[13] Wichtige Gruppen resistenter Keime stellen ESBL („Extended Spectrum Beta-Lactamase“-produzierende Stämme), MRSA (Methicillin- oder multiresistente *Staphylococcus aureus*) und VRE (Vancomycin-resistente Enterokokken) dar.^[14] Nicht nur das Fleisch der Tiere kann eine nennenswerte Belastung aufweisen, zusätzlich werden Menschen durch die Anreicherung im Boden und die Aufnahme durch Pflanzen exponiert. Zeigt sich, dass ein Mensch mit derartigen multiresistenten Bakterien infiziert wurde, kommen Reserveantibiotika zum Einsatz. Doch die stetig steigende Zahl dieser Anwendungen führt auch zur Bildung von Resistenzen gegen diese letzten Hilfsmittel. Daraus resultierende omniresistente Pathogene wie beispielsweise CRE (Carbapenem-resistente *Enterobacteriaceae*), die bereits in 4% der Krankenhäuser in den USA gefunden wurden und deren Infektionen häufig tödlich verlaufen, stellen laut *Sally Davies* (UK Chief Medical Officer) eine dem Terrorismus vergleichbare Bedrohung dar.^[15] Eine internationale Modellstudie geht für das Jahr 2015 in der EU von über 600000 Infektionen mit antibiotikaresistenten Bakterien aus, die mehr als 30000 Todesfälle und weit mehr langzeitgeschädigte Betroffene nach sich zogen.^[16] Doch wie lässt sich der Übergang in ein „post-antibiotisches Zeitalter“ noch aufhalten?

Neben der chemischen Modifikation bestehender Antibiotika bietet das Struktur-basierte Design neuer Klassen von Antibiotika einen alternativen Ansatz. Anhand der Kristallstruktur potentieller biologischer Zielmoleküle können sowohl rationales Design als auch empirische Ansätze den Zugang zu Molekülen ermöglichen, die eine spezifische Bindungsfähigkeit an das Ziel aufweisen und dessen Inhibition bewirken.^[17]

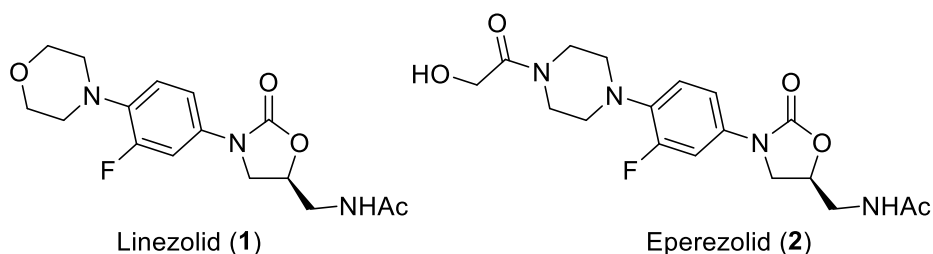


Abbildung 5. Strukturen von Antibiotika aus der Wirkstoffklasse der Oxazolidinone.

Breite Studien zur Struktur-Aktivitäts-Relation (SAR) resultierten beispielsweise bereits 1996 in der Entwicklung der Oxazolidinone Linezolid (1) und Eperezolid (2), zwei an das Ribosom bindende Inhibitoren der Proteinbiosynthese mit zuvor unbekanntem Wirkmechanismus (Abbildung 5).^[18]

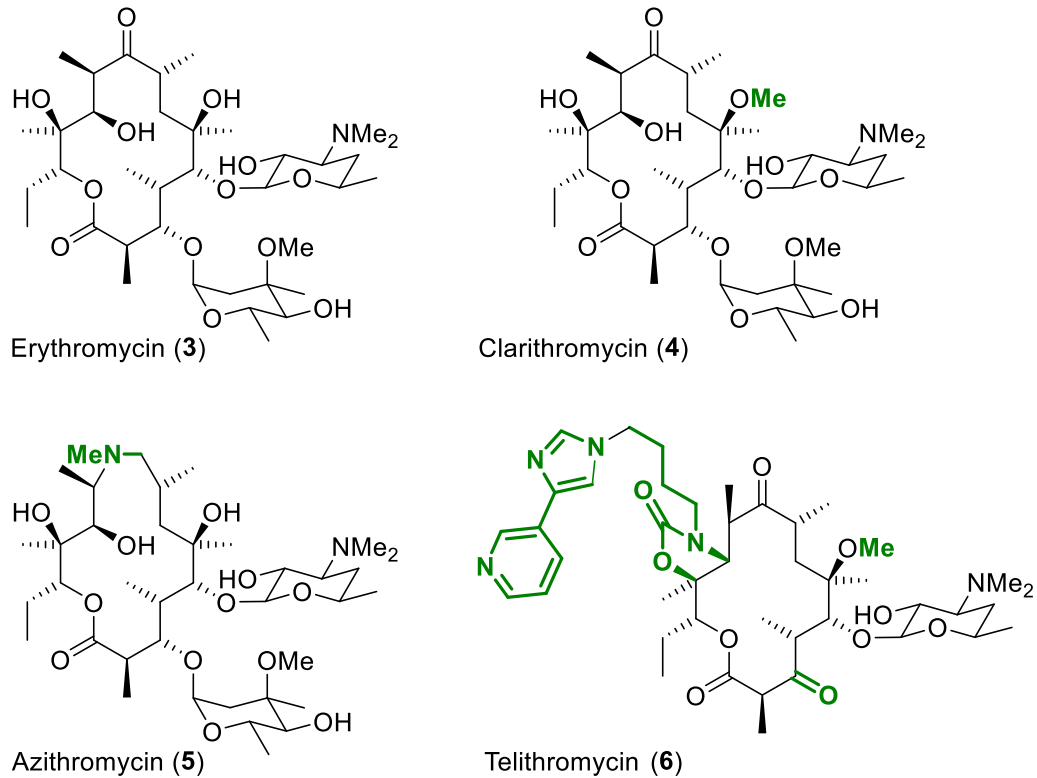


Abbildung 6. Erythromycin (3) und davon abgeleitete Macrolide.

Eine Alternative kann die Isolation von Naturstoffen als Vertreter neuer Wirkstoffklassen darstellen. 1949 wurde Erythromycin (3) als erstes Macrolid aus *Actinomycetes* isoliert und bereits im darauffolgenden Jahrzehnt klinisch genutzt.^[19] Aufgrund seiner Säurelabilität und aufkommender Resistenzen wurden Derivate wie der Methylether Clarithromycin (4), das Methylamin Azithromycin (5) und das Oxazolidinon Telithromycin (6) entwickelt (Abbildung 6).^[17] Die Entwicklung von Resistenzen konnte durch die Verwendung dieser Derivate für einige Jahre zurückgedrängt werden, tritt mittlerweile jedoch verstärkt wieder auf.^[20]

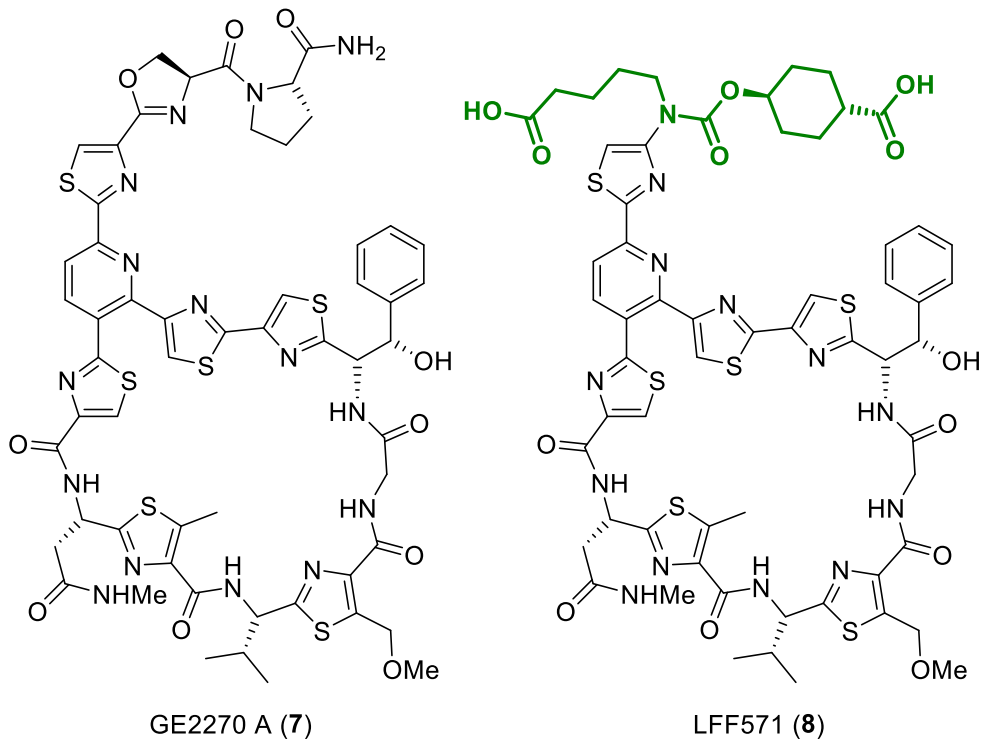


Abbildung 7. GE2270 A (7) und das wasserlösliche Derivat LFF571 (8).^[17,21]

Als effektiv gegen MRSA, VRE und multiresistente Streptococcen erwies sich das 1991 isolierte macrocyclische Thiopeptid GE2270 A (7), dessen Totalsynthese 2008 von unserer Gruppe veröffentlicht wurde (Abbildung 7).^[22] Dieses erfuhr jedoch aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit keine direkte Anwendung, was die Entwicklung besser wasserlöslicher Derivate durch *Novartis* notwendig machte.^[21,23] *Novartis* hatte 2016 in der Erklärung von Davos und der „Industry Roadmap for Progress on Combating Antimicrobial Resistance“ die Wichtigkeit der Entwicklung neuer Antibiotika unterstrichen.^[24] Das Thiopeptid LFF571 wurde bereits in klinischen Studien getestet. Im Juli 2018 gab *Novartis* die Schließung der Forschungsabteilung für Antibiotika-Wirkstoffe aus wirtschaftlichen Gründen bekannt, was auch das Ende seiner Studien mit LFF571 (8) bedeutete.

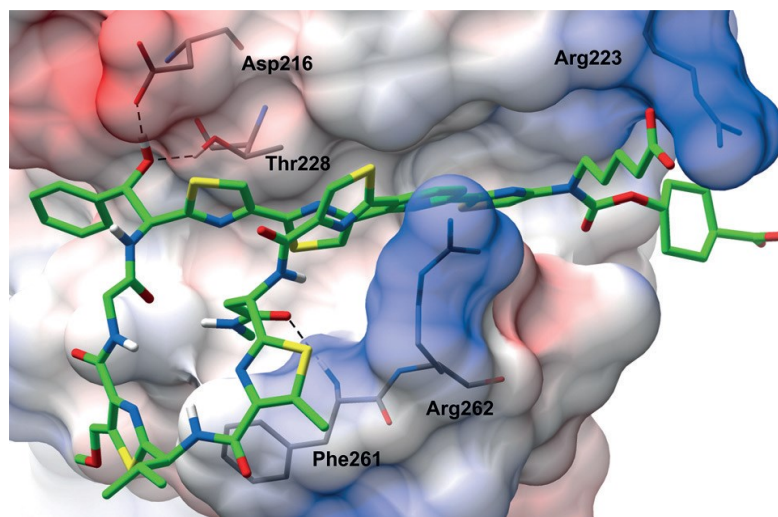
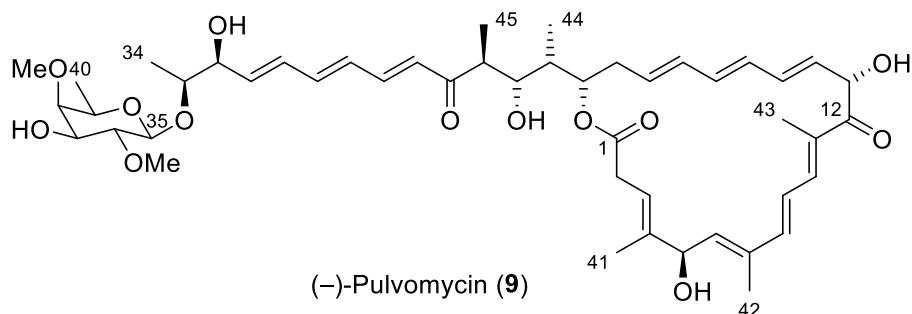


Abbildung 8. Co-Kristallstruktur von LFF571 (8) mit EF-Tu.^[17,21]

GE2270 A (7) und LFF571 (8) besitzen mit der durch Co-Kristallstrukturen bestätigten Bindung an den bakteriellen Elongationsfaktor EF-Tu einen zuvor wenig erforschten Angriffsvektor (Abbildung 8).^[21,25] Die Studie von *A. Parmeggiani et al.* wies neben der Bindung von GE2270 A (7) - ebenso mittels Co-Kristallisation - das Bindungsmotiv sowie die vollständige Struktur von (-)-Pulvomycin (9) nach (Abbildung 9).



(-)-Pulvomycin (9)

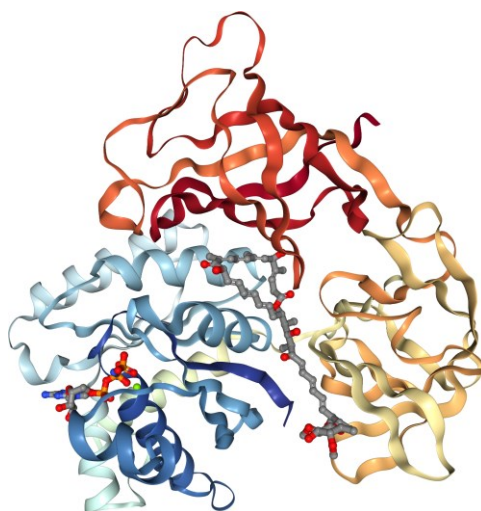


Abbildung 9. Chemische Struktur und Co-Kristallstruktur von (-)-Pulvomycin (9) mit EF-Tu.^[25]

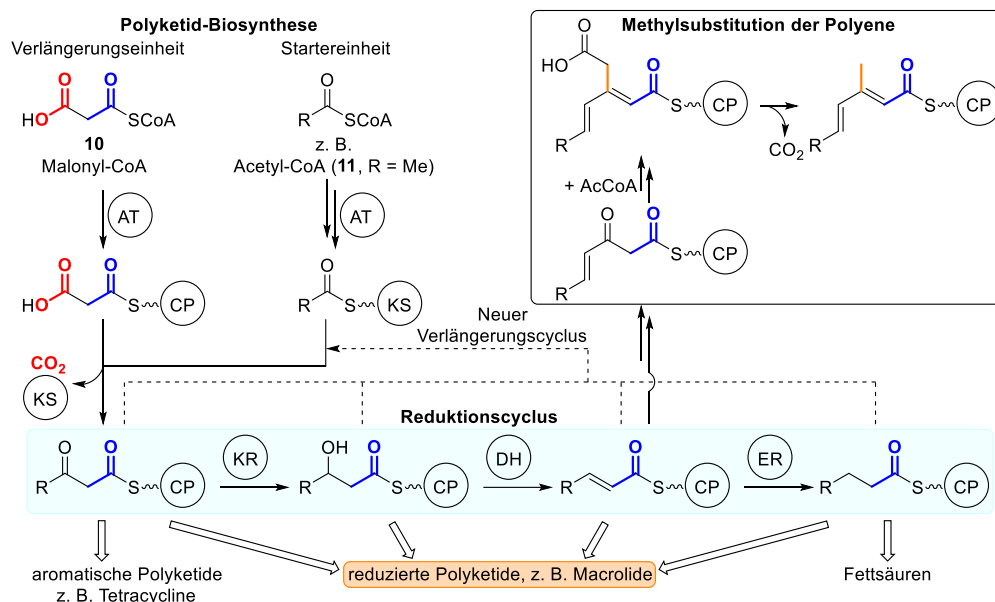
2. (–)-Pulvomycin

2.1. Historie

Der Naturstoff (–)-Pulvomycin (**9**) wurde bereits 1957 durch *M. Zief et al.* aus einem nicht identifizierten *Streptomyces*-Stamm isoliert und seine antibiotische Wirkung gegen Gram-positive Bakterien beschrieben.^[26] 1963 isolierten *E. Akita et al.* das Labilomycin, dessen Übereinstimmung mit dem von *M. Zief et al.* isolierten Naturstoff später festgestellt wurde.^[27] Durch aufwändige chemische Tests und Abbaureaktionen des Naturstoffs konnten Bestandteile wie die westliche Zuckereinheit Labilose sowie weitere Teile des Kohlenstoffgerüsts nachgewiesen werden, allerdings konnte keine korrekte Strukturformel angegeben werden.^[28] Die Bindung an den bakteriellen Elongationsfaktor EF-Tu wurde bereits 1978 festgestellt, der Bindungsmodus konnte jedoch nicht bewiesen werden.^[29] 1985 konnte die vollständige Struktur von (–)-Pulvomycin (**9**), mit Ausnahme der Konfiguration an C32 und C33, mittels FAB-Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.^[30] Die Biosynthese wurde 1995 durch *N. D. Priestley et al.* aufgeklärt.^[31] Nach dem Nachweis der Bindungsstelle an EF-Tu im Jahr 2004 gelang der Gruppe um *A. Parmeggiani* im Jahr 2006 die Co-Kristallisation von (–)-Pulvomycin (**9**) mit EF-Tu und dem GTP-Analogen Guanylyliminodiphosphat (GDPNP) und somit die endgültige Aufklärung der Struktur (Abbildung 9).^[25,32] Weitere Publikationen befassten sich 2012 mit der Aktivität in *Archaea* sowie 2014 mit der Synthese des westlichen C24-C40-Fragments in unserer Gruppe, auf welche im Kapitel „Bisherige Studien“ detailliert eingegangen wird.^[33]

2.2. Biosynthese

Die Biosynthese von (-)-Pulvomycin (**9**) geht von Malonyl-CoA (**10**) und Acetyl-CoA (**11**) aus und folgt dem gut erforschten Polyketidweg.^[31,34]

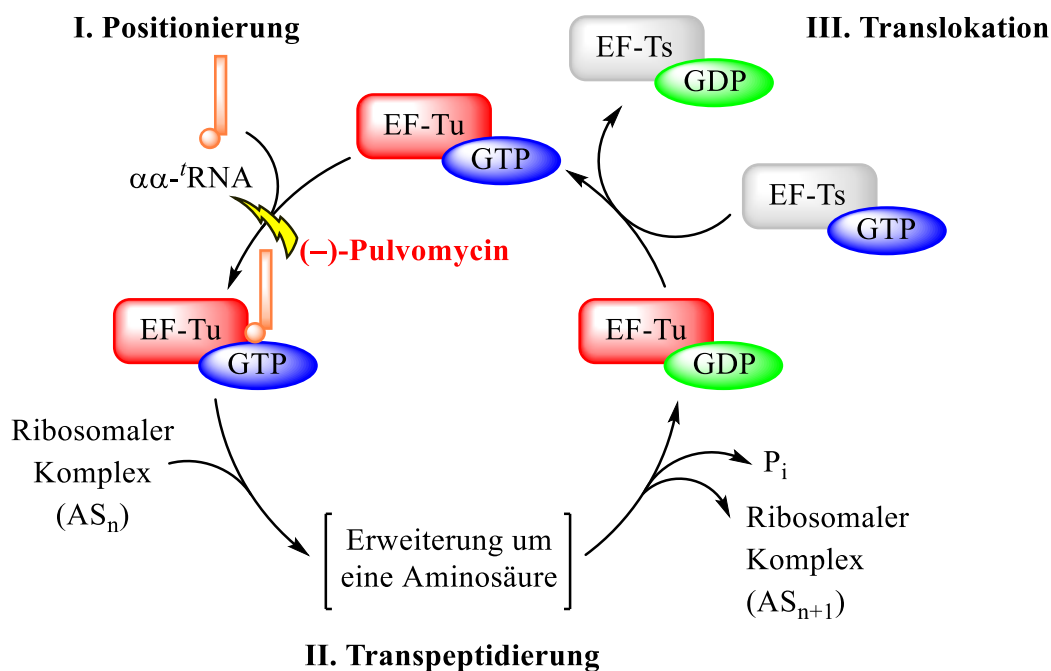


Schema 1. Biosynthese von Polyketiden sowie Methylierung der Polyene (AT: Acetyltransferase, KS: Ketosynthase, CP: Acyl-Carrier-Protein, KR: Ketoreduktase, DH: Dehydratase, ER: Enoylreduktase).^[31,34]

Der Aufbau des Kohlenstoffgerüsts wird durch die Polyketid-Synthasen (PKS I-III) katalysiert, die unter anderem als Domänen Acyltransferasen (AT), Ketosynthasen (KS), Ketoreduktasen (KR), Dehydratasen (DH) und Enoylreduktasen (ER) enthalten. Malonyl-gebundene Acyl-Carrier-Proteine (CP) bringen in einer decarboxylierenden *Claisen*-Kondensation eine C₂-Einheit in die wachsende Kette ein und übernehmen diese dabei von der Ketosynthase. Bei mehreren aufeinanderfolgenden *Claisen*-Kondensationen entstehen Polycarbonyle, aus denen biosynthetisch insbesondere aromatische Polyketide wie beispielsweise Tetracycline hergestellt werden können. Alternativ kann das Keton auch durch Ketoreduktasen zum Alkohol reduziert, dieser von Dehydratasen eliminiert und der α,β -ungesättigte Thioester zum gesättigten Alkanoat reduziert werden. Jeder dieser Schritte ist auf jeder Stufe der Biosynthese optional und eine definierte Sequenz liefert am Ende der Synthese das charakteristische Substitutionsmuster. Methylsubstituenten der Kette können grundsätzlich mittels Propionyl-CoA eingebaut werden, dies ist bei der Biosynthese von (-)-Pulvomycin (**9**) jedoch nicht der Fall. Stattdessen wurde mit ¹³C-Markierungsexperimenten herausgefunden, dass die Methylgruppe durch Acetyl-CoA (**11**) in einer Sequenz aus Addition, Eliminierung, Hydrolyse und Decarboxylierung eingeführt wird (Schema 1).^[31]

2.3. Biologische Aktivität

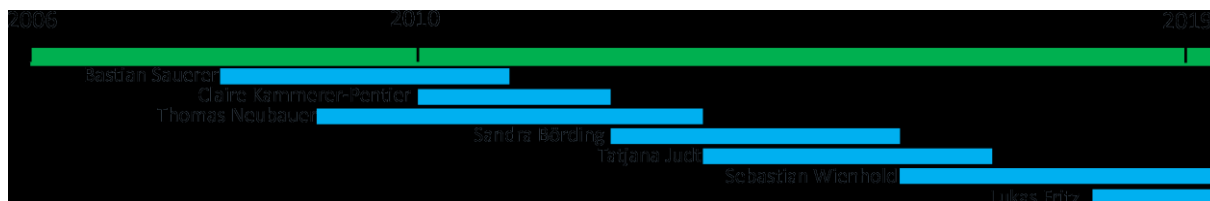
(-)-Pulvomycin (**9**) ist als Antibiotikum gegen *Gram*-positive Bakterien wirksam. Die vom dänischen Bakteriologen *H. C. Gram* entwickelte Klassifizierung teilt Bakterien anhand ihres unter dem Mikroskop beobachteten Anfärbeverhaltens in zwei Gruppen ein.^[35] Anfärbbare (*Gram*-positive) Bakterien besitzen eine Zellmembran mit einer umgebenden dicken Peptidoglycan-Hülle, nicht anfärbbare (*Gram*-negative) Bakterien besitzen dagegen zwei Zellmembranen mit einer dazwischenliegenden dünnen Peptidoglycan-Schicht. Die äußere Zellmembran *Gram*-negativer Bakterien kann von (-)-Pulvomycin (**9**) nicht durchdrungen werden, so dass gegen diese keine Aktivität besteht.^[29,32]



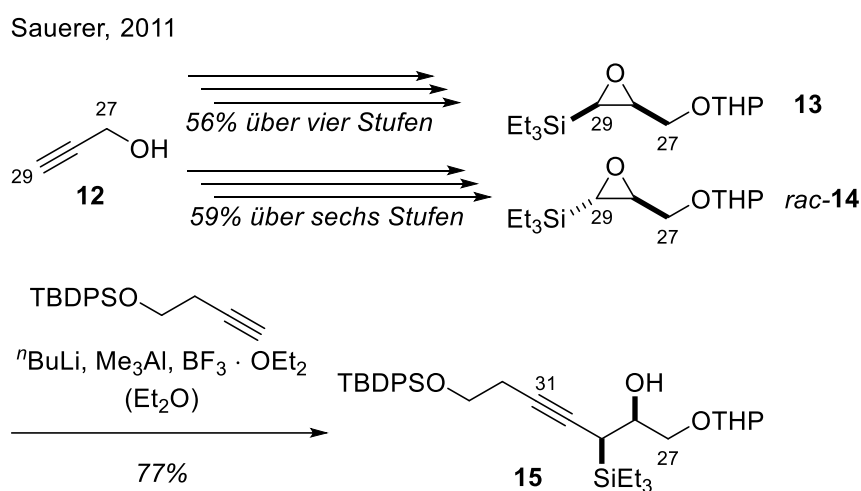
Schema 2. Wirkmechanismus von (-)-Pulvomycin (**9**) in der Proteinbiosynthese.

In der Zelle bindet (-)-Pulvomycin (**9**) an den Elongationsfaktor EF-Tu und unterbindet damit die Ausbildung eines für die Proteinbiosynthese notwendigen ternären Komplexes aus EF-Tu, GTP und Aminoacyl-Transfer-RNA ($\alpha\alpha$ -tRNA). In der Folge erhält das mit dem Polypeptid im Komplex vorliegende Ribosom keine weiteren Aminosäuren und die Proteinbiosynthese kommt zum Erliegen (Schema 2). *A. Parmeggiani et al.* konnten 2006 ebenfalls nachweisen, dass (-)-Pulvomycin (**9**) hierzu an dieselbe Bindestelle von EF-Tu bindet, die auch zur Koordination der $\alpha\alpha$ -tRNA notwendig ist.^[36]

3. Bisherige Studien

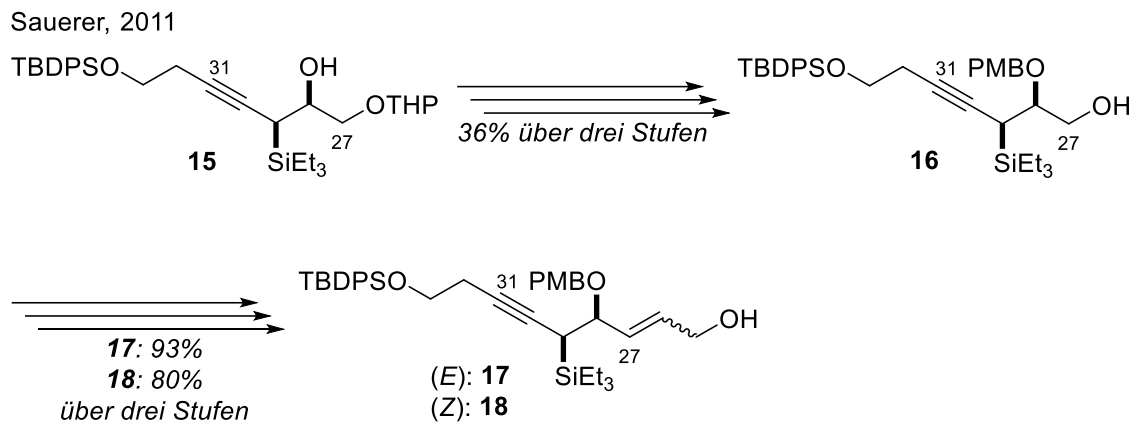


Es sind keine Arbeiten bezüglich einer Totalsynthese von (–)-Pulvomycin (**9**) außerhalb unseres Lehrstuhls literaturbekannt. Nach der Aufklärung aller Stereozentren im Jahr 2006 durch *A. Parmeggiani et al.* begann mit der Arbeit von *B. Sauerer* die Synthese des Naturstoffs.^[25]



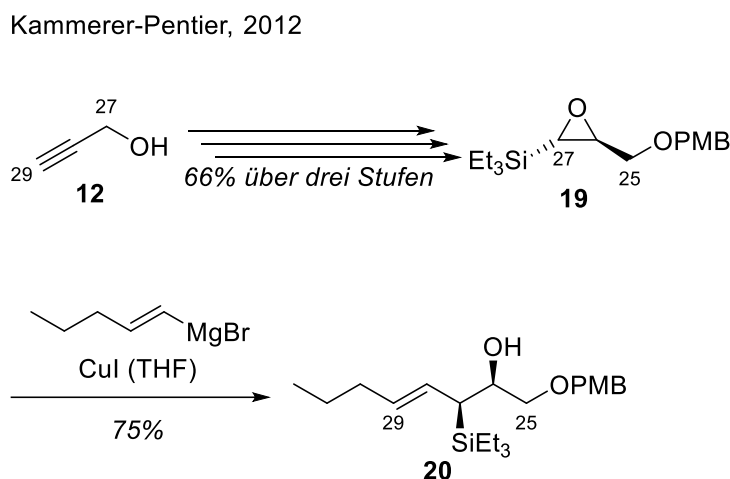
Schema 3. Synthese des C27-C31-Modellalkins **15** mittels selektiver Epoxidöffnung.^[37]

Das C25-C31-Trienon wurde als instabil gegenüber in der nachfolgenden Synthese einzusetzender Reaktionsbedingungen eingeschätzt und sollte daher in dekonjugierter Form geschützt werden. Die Einführung eines β -Hydroxysilans an C28-C29 schien geeignet, da somit das Trienon einerseits in ein nur α,β -ungesättigtes Keton und ein isoliertes Alken unterteilt wird, andererseits aber durch die Zugabe einer basischen Fluoridquelle und nachfolgende *syn*-spezifische *Peterson*-Olefinierung wieder freigesetzt werden kann. *B. Sauerer* gelang die Synthese des Modell- β -Hydroxysilans **15** über sieben Stufen ausgehend von Propinol (**12**) mit einer regio- und diastereoselektiven Epoxidöffnung als Schlüsselschritt (Schema 3).^[37-38]



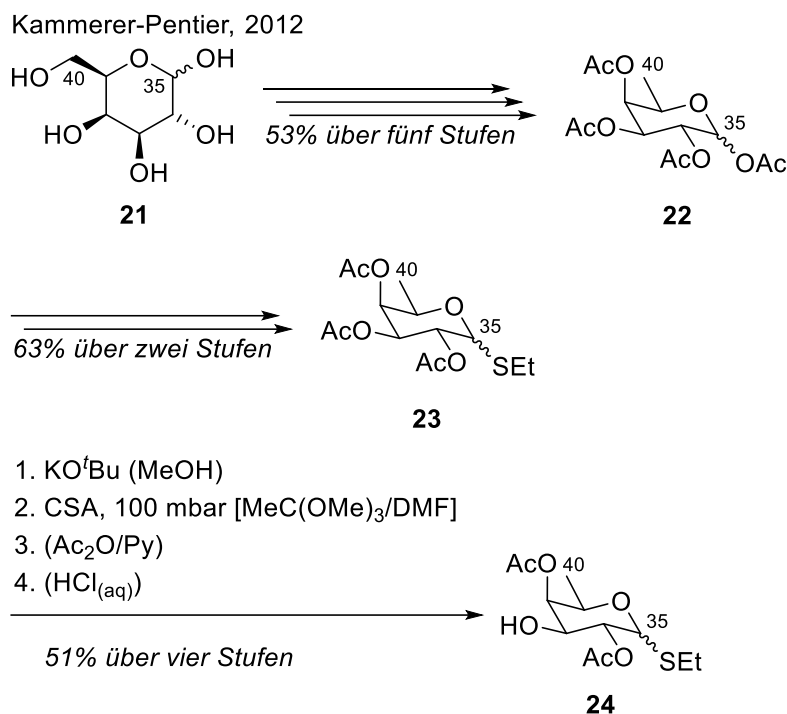
Schema 4. Verlängerung des C27-C31-Modellalkins **15** mittels Olefinierungen an C27.^[37]

Darüber hinaus konnte er den Alkohol **15** mittels Olefinierungen in die Alkene **17** und **18** überführen (Schema 4).^[37]



Schema 5. Enantioselektive Synthese eines C25-C29-Modellalkins **20**.^[38]

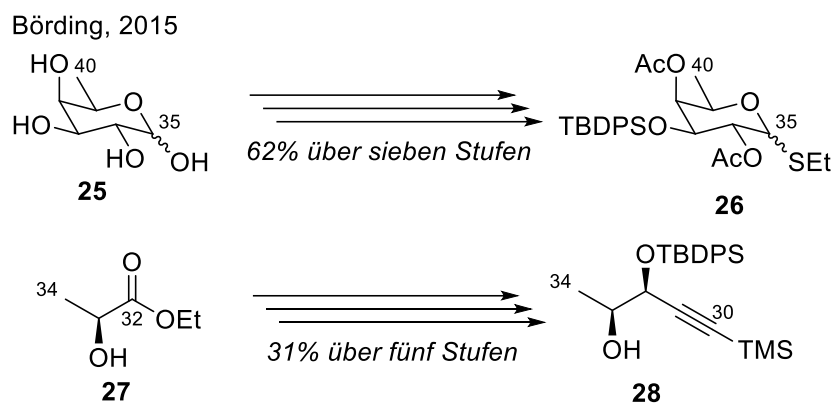
C. Kammerer-Pentier wirkte bei der Entwicklung der Methodik der Epoxidöffnung mit und konnte mit dem enantiomerenreinen Alkohol **20** ein Modell des C25-C29-Fragments synthetisieren. Aufgrund der Instabilität eines β -Hydroxysilans als Schutzgruppe der mittleren Doppelbindung eines Triens gegenüber der *Peterson*-Olefinierung wurde die Schutzgruppe auf die C26-C27 Position in α,β -Position des C25-Ketons verlagert (Schema 5).^[38]



Schema 6. Synthese des Fucosederivats **24** ausgehend von D-Galactose **21**.^[38]

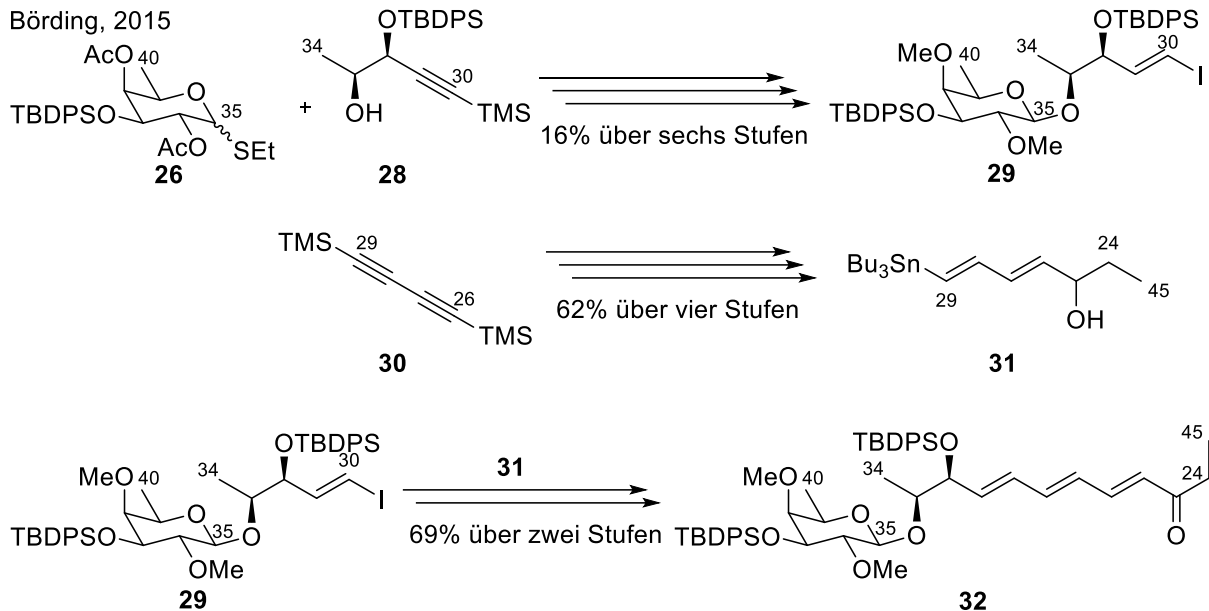
Ausgehend von D-Galactose (**21**) gelang ihr außerdem in insgesamt elf Stufen die Herstellung des Fucosederivats **24**, das auch auf der aktuellen Syntheseroute weiterhin verwendet wird. Die Deoxygenierung der Hydroxygruppe an C40 wurde durch Überführung in das Iodid und nachfolgende radikalische Defunktionalisierung erreicht (Schema 6).^[38] Aufgrund der moderaten Ausbeute und geringer Reproduzierbarkeit musste diese Umsetzung in der vorliegenden Arbeit neu erarbeitet werden.

S. Börding übernahm die Synthese des westlichen C24-C40-Fragments von *C. Kammerer-Pentier*.



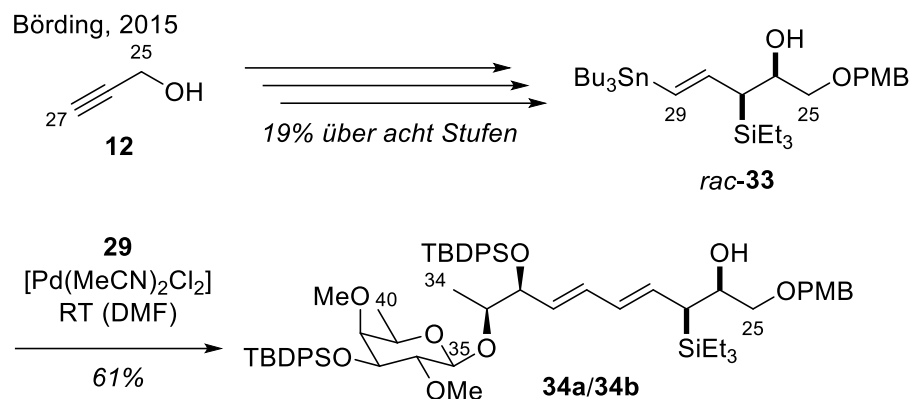
Schema 7. Synthese des Thioglykosids **26** und des Alkohols **28**.

Ausgehend von D-Fucose (**25**) konnte sie das Thioglykosid **26** mit 62% Ausbeute über sieben Stufen herstellen. Die Synthese des für die Glykosylierung benötigten Alkohols **28** gelang ihr ebenfalls mit einer Ausbeute von 31% über fünf Stufen (Schema 7).^[33b]



Schema 8. Synthese von Vinyl iodid **29** und Stannan **31** sowie Kupplung zu C24-C40-Fragment **32**.

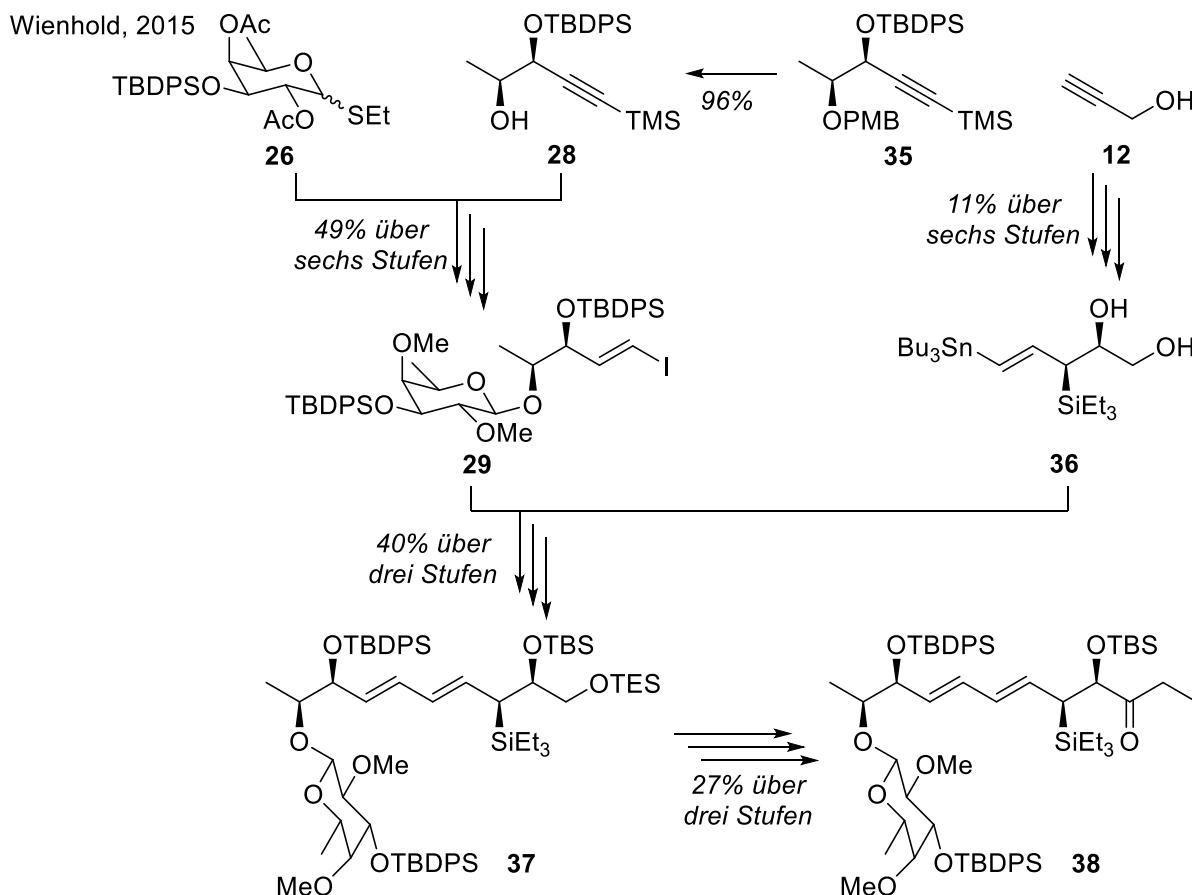
Die Verknüpfung von Thioglykosid **26** und Alkohol **28** sowie die anschließende Funktionalisierung zu Vinyl iodid **29** gelang mit einer Gesamtausbeute von 16% über sechs Stufen. Das für die *Stille*-Kupplung erforderliche Stannan **31** konnte aus 1,4-Bis(trimethylsilyl)butadiin (**30**) mit einer Gesamtausbeute von 62% über vier Stufen hergestellt werden. Die Kreuzkupplung und anschließende Oxidation des erhaltenen Trienols zu dem Trienon **32** mit einer Gesamtausbeute von 69% über zwei Stufen und 7% über die längste lineare Sequenz von 15 Stufen ergaben das C24-C40-Fragment, dessen Synthese publiziert wurde (Schema 8).^[39] Eingesetzt in Aldolreaktionen mit Modellaldehyden zeigte Trienon **32** leider keine akzeptable Reaktivität, da sich mit geringer Ausbeute ein Gemisch mehrerer Produkte bildete, die vermutlich sowohl Regioisomere als auch Diastereomere beinhalteten.



Schema 9. Synthese des modifizierten Stannans *rac*-33 und dessen Kupplung zu Dien 34a/34b.

Daher synthetisierte *S. Börding* das Stannan *rac*-33 und kuppelte dieses mit dem Vinyliodid 29 zu Dien 34a/34b (Schema 9).

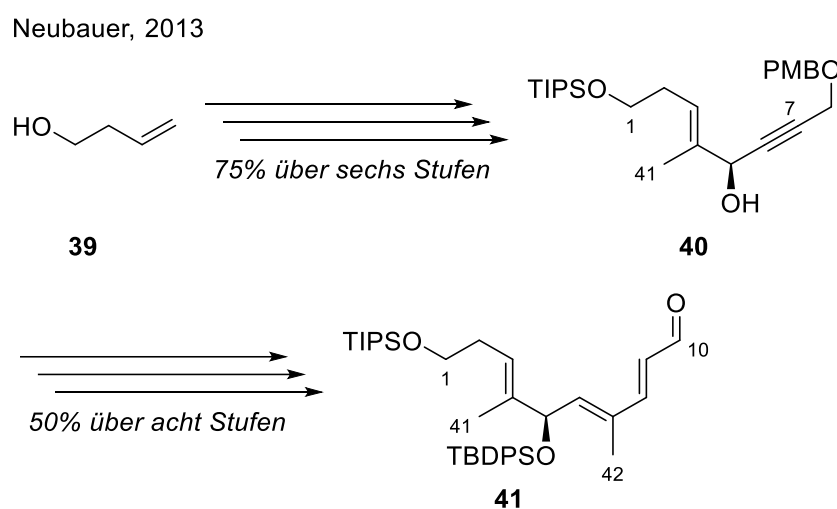
Da *S. Börding* die Synthese nicht weiter fortführen konnte, übernahm ich im Rahmen meiner Masterarbeit das Projekt.^[40] Die Versuche zur Entschützung des C25-PMB-Ethers schlugen fehl, weshalb eine Änderung der Schutzgruppenstrategie notwendig war.



Schema 10. Überblick über die Synthese des β -Siloxysilan-geschützten C24-C40-Ketons 38.

Ausgehend von Propinol (**12**) konnte in sechs Stufen das enantiomerenreine Diol-Stannan **36** hergestellt werden, das mit dem bekannten Vinyljodid **29** mittels *Stille*-Kupplung verbunden wurde. Transformation der Schutzgruppen sowie Addition eines Ethylnucleophils mit anschließender *Swern*-Oxidation lieferte schließlich das C24-C40-Keton **38** (Schema 10). Die C26-C27-Stereozentren wurden derart gewählt, dass eine Beeinflussung der Aldolreaktion zugunsten des gewünschten Diastereomers eintreten sollte.

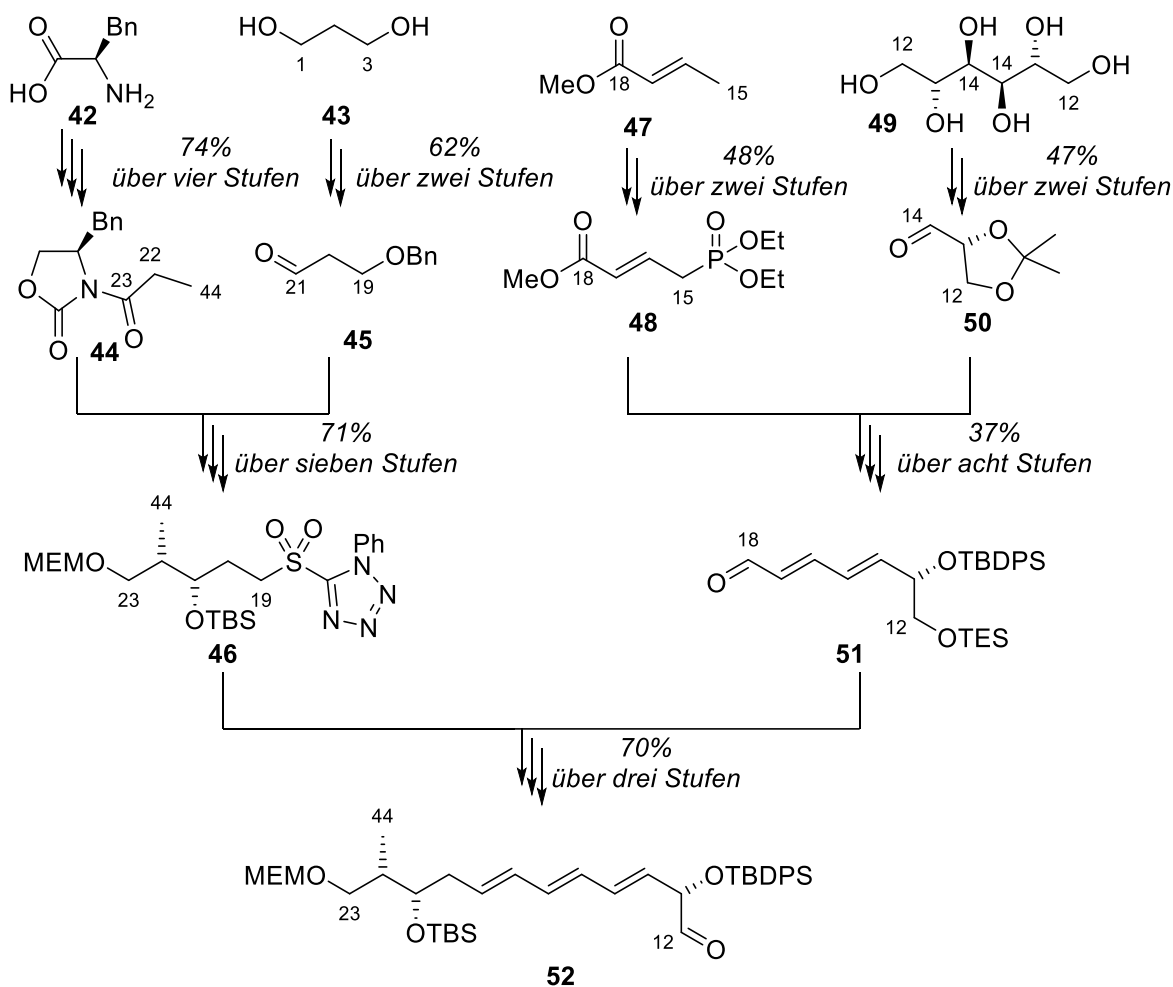
Die Synthese des östlichen C1-C23-Fragments wurde zuerst von *T. Neubauer* im Rahmen seiner Diplomarbeit bearbeitet und die Arbeit anschließend während seiner Promotion fortgeführt.^[41]



Schema 11. Synthese des C1-C10-Aldehyds **41** über 14 Stufen.

Ausgehend von 3-Buten-1-ol (**39**) konnte *T. Neubauer* über den Propargylalkohol **40** den zweifach ungesättigten Aldehyd **41** in 14 Stufen herstellen (Schema 11). Das Stereozentrum wurde mittel *Corey-Bakshi-Shibata*-Reduktion eingeführt, konnte jedoch nicht eindeutig bestimmt werden.^[41b]

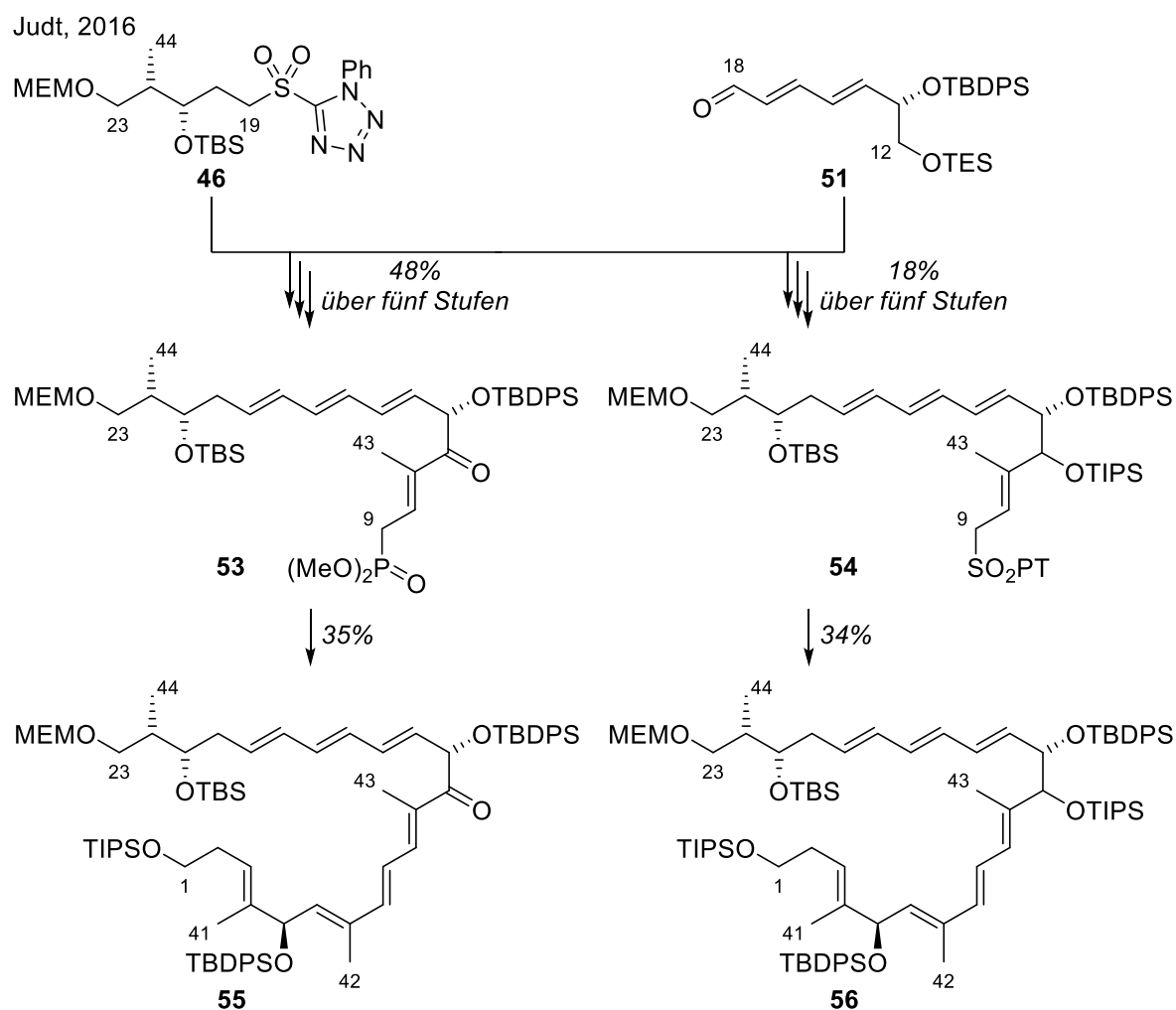
Neubauer, 2013



Schema 12. Konvergente Synthese des C12-C23-Aldehyds **52** über 14 Stufen.

Ausgehend von (*R*)-Phenylalanin (**42**), 1,3-Propandiol (**43**), Methylcrotonat (**47**) und D-Mannitol (**49**) wurde in einer konvergenten Synthese der C12-C23-Aldehyd **52** über eine längste lineare Sequenz von 14 Stufen aufgebaut. Als Schlüsselreaktionen kamen hierbei eine diastereoselektive *Evans*-Aldolreaktion zum Aufbau der C21–C22-Bindung zwischen Propionimid **44** und Aldehyd **45**, eine *Horner-Wadsworth-Emmons*-Olefinierung zwischen Phosphonat **48** und Aldehyd **50** sowie eine *Julia-Kocienski*-Olefinierung zwischen Sulfon **46** und Aldehyd **51** zur Anwendung (Schema 12). Die Verknüpfung der Fragmente **41** und **52** sollte nach der Addition eines α -Chlor-Grignard-Reagenzes mittels *Reformatsky*-artiger Aldolreaktion erfolgen.^[42] Die Reaktion konnte jedoch nicht wie geplant durchgeführt werden.

Die Arbeiten am C1-C23-Fragment wurden anschließend von *T. Judt* aufgenommen, die umfassende Optimierungen an der von *T. Neubauer* etablierten Syntheserouten durchführte.

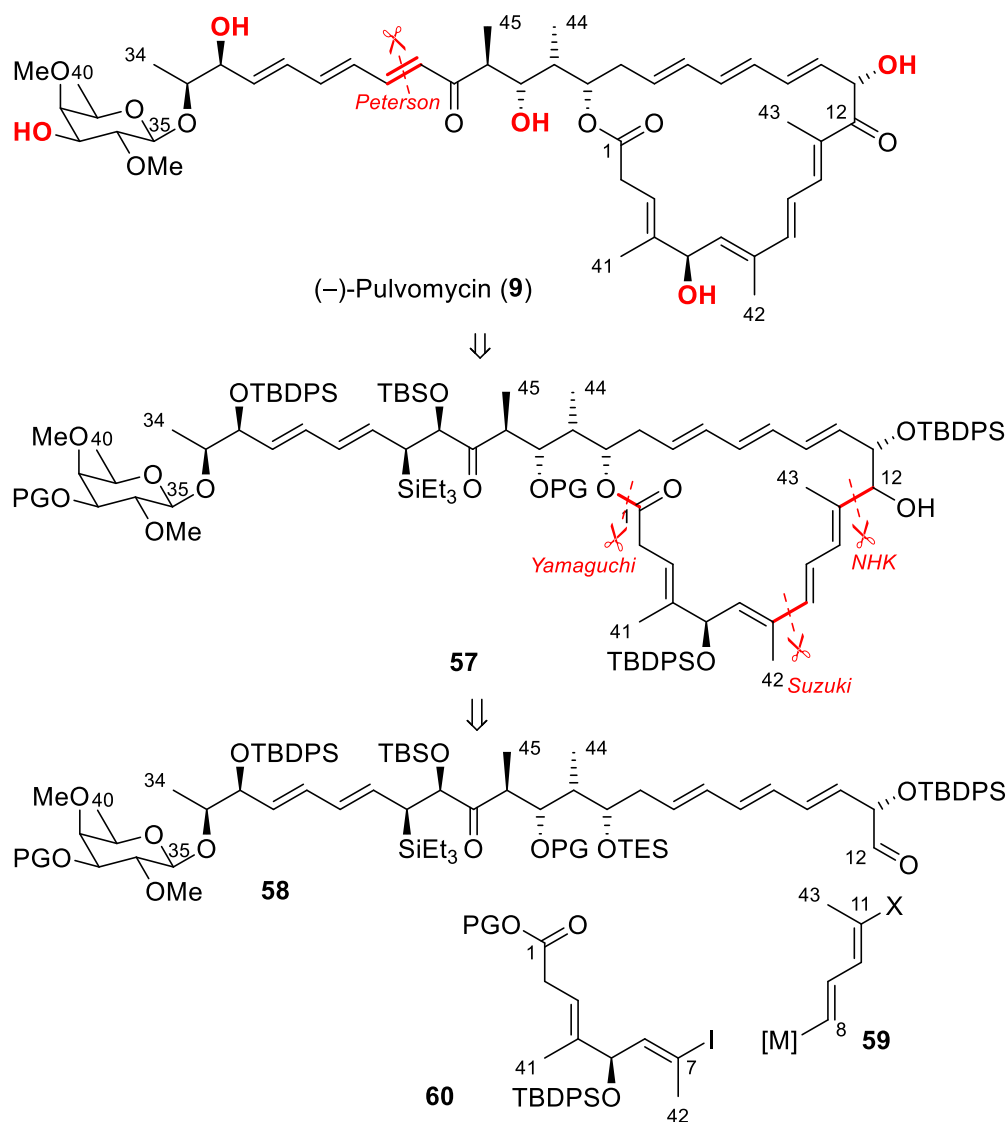


Schema 13. Synthese der C1-C23-Fragmente **55** und **56** mittels C8=C9-Olefinierungen.

Sie konnte ausgehend von den bekannten Synthesebausteinen **46** und **51** sowohl das Phosphonat **53** als auch das Sulfon **54** herstellen. Die nachfolgenden *Horner-Wadsworth-Emmons*- beziehungsweise *Julia-Kocienski*-Olefinierungen lieferten erstmalig die C1-C23-Fragmente **55** und **56**.^[43] Die Reaktionen verliefen allerdings mit geringen und auch schwierig zu reproduzierenden Ausbeuten (Schema 13). Weitere Probleme stellten die Auswahl der Schutzgruppen dar. Bereits an früheren Intermediaten der Synthese wurde festgestellt, dass eine selektive Entfernung der Schutzgruppen auf einer späteren Stufe der Synthese kaum zu bewerkstelligen sein würde. Während die MEM-Schutzgruppe am C23-Alkohol harsche Bedingungen erforderte, die zur Zersetzung des Moleküls und intramolekularer Acetalisierung mit dem C21-Alkohol führten, konnten selektive Desilylierungen der C1- und C21-Silylether ebenfalls nur mit geringer Selektivität durchgeführt werden. Für diese Arbeit musste daher eine alternative Schutzgruppenstrategie entworfen werden.

4. Aufgabenstellung und Strategie

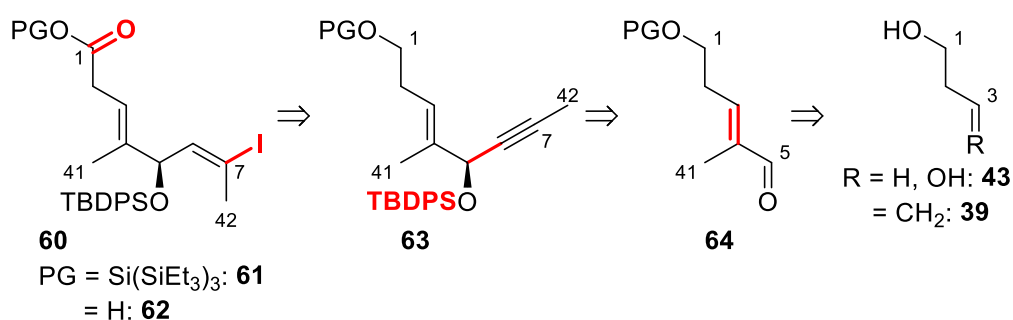
Ausgehend von den bisherigen Studien zur Totalsynthese von (-)-Pulvomycin (**9**) wurde die Synthesestrategie überarbeitet. Wesentliche Unterschiede weisen hierbei die Auswahl der verwendeten Schutzgruppen sowie die retrosynthetischen Schnitte insbesondere im östlichen Bereich auf.



Schema 14. Konvergente Retrosynthese von (-)-Pulvomycin (**9**) zu den Fragmenten **60**, **59** und **58**.

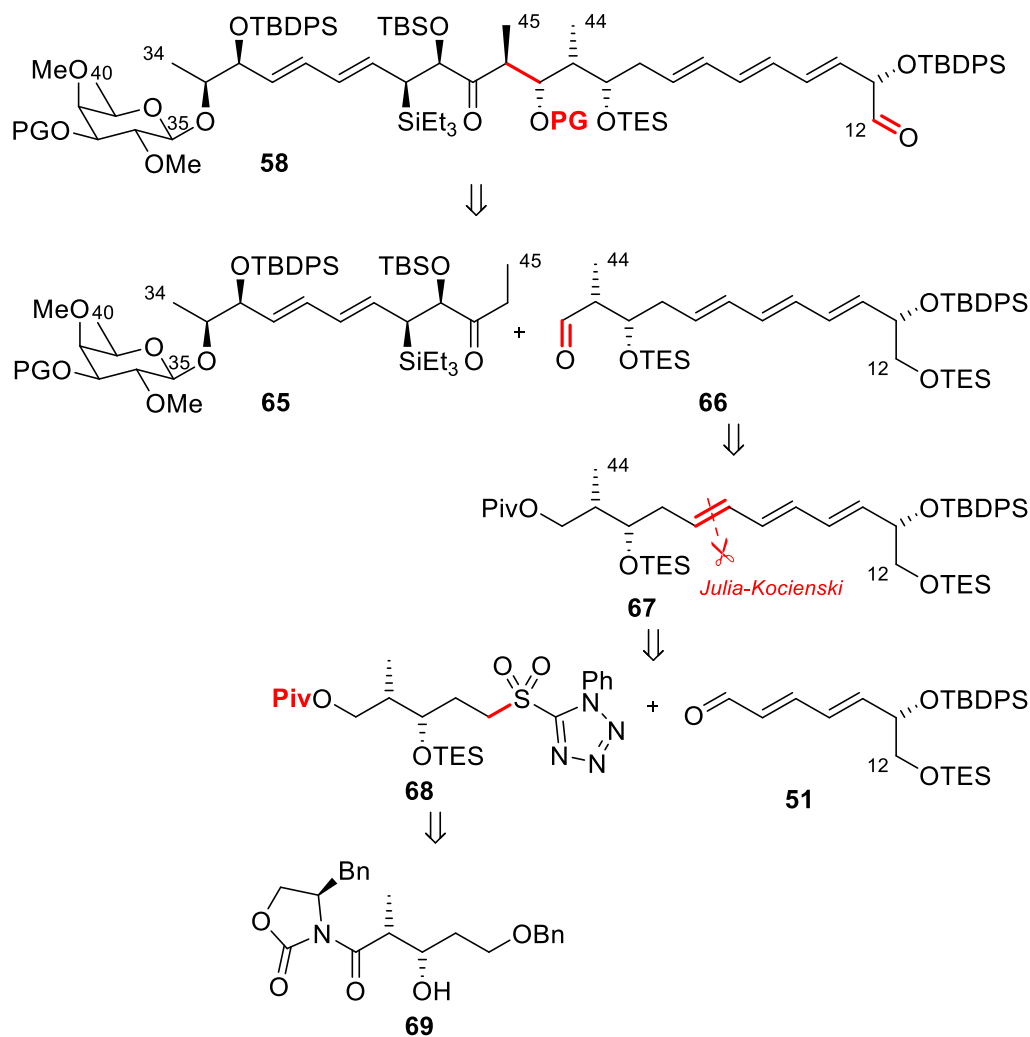
Die Schützung der C26=C27-Doppelbindung als β -Siloxysilan, dessen Einführung und Entschützung während meiner Masterarbeit getestet wurde, sollte weiterhin beibehalten werden. Die allylischen Alkohole an C5, C13 und C32 sollen als TBDPS-Ether geschützt werden, während für die vermutlich weniger leicht zugänglichen Alkohole an C21 und C37 weniger sterisch anspruchsvolle Schutzgruppen wie TES oder TBS geeignet sein sollten.

(–)-Pulvomycin (**9**) sollte sich somit auf das geschützte Macrolacton **57** zurückführen lassen. Dieses sollte sich an den Bindungen C21–O–C1 mittels *Yamaguchi*-Macrolactonisierung, C7–C8 mittels *Suzuki*-Kreuzkupplung und C11–C12 mittels *Nozaki-Hiyama-Kishi*-Addition retrosynthetisch zerlegen lassen.^[44] Daraus resultieren der C1–C7-Vinylidiod-Ester **60**, das C8–C11-Linchpin-Dien **59** und der nördliche C12–C40-Aldehyd **58** (Schema 14). Die Reihenfolge dieser Schlüsselschritte musste jedoch nicht im Voraus festgelegt werden, da die konvergente Syntheseführung deren Permutation auf einer späten Stufe erlauben sollte. Da für das Dien **59** eine große Vielzahl an Substitutions- und Synthesemöglichkeiten bestehen, die teilweise bereits literaturbekannt sind, wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Retrosynthese verzichtet und diese praxisorientiert im Kapitel „Synthese und Testreaktionen des C8–C11-Linchpins“ besprochen.^[45]



Schema 15. Retrosynthese des C1–C7-Vinylidiod-Esters **60** zu den C1–C3-Bausteinen **43** oder **39**.

Der Vinylidiod-Ester **60** soll mittels *Pinnick*-Oxidation des C1-Alkohols sowie Hydroiodierung eines C6≡C7-Alkins aus dem Vorläufer **63** hergestellt werden.^[46] Die Synthese des enantiomerenreinen Alkins sollte, wie auch von *T. Neubauer* und *T. Judt* etabliert, mittels *Corey-Bakshi-Shibata*-Reduktion möglich sein.^[47] Da die Reihenfolge der Sequenz aus *NHK*-Addition, *Suzuki*-Kupplung und *Yamaguchi*-Macrolactonisierung variabel ist, sollten sowohl die freie Carbonsäure **62** als auch ein Ester als mögliche C1–C7-Bausteine hergestellt werden. Sollte die *Yamaguchi*-Macrolactonisierung als abschließender Schritt dieser Sequenz durchgeführt werden, so wäre die Entschützung zur freien C1-Carbonsäure parallel mit der Entschützung des C21-Alkohols wünschenswert. Als prinzipiell geeigneter Vorläufer wurde hier der Tris(triethylsilyl)silylester **61** gewählt, da sich die Carbonsäure daraus unter milden fluoridhaltigen Reaktionsbedingungen freisetzen lassen sollte.^[48] Alkin **63** sollte aus dem Aldehyd **64** mittels Addition eines Propin-Nucleophils hergestellt werden können. Der durch *Wittig*-Olefinierung herzustellende ungesättigte Aldehyd **64** ist entweder aus 1,3-Propandiol (**43**) oder 3-Buten-1-ol (**39**) zugänglich (Schema 15).^[49]



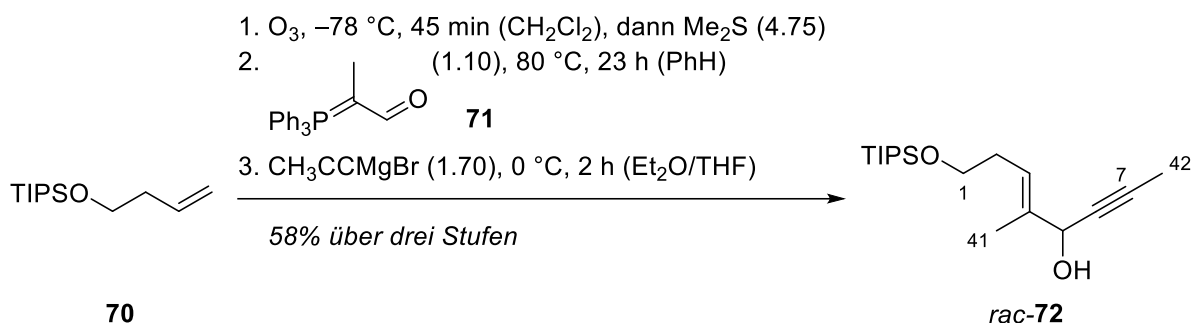
Schema 16. Retrosynthese des nördlichen C12-C40-Fragments **58**.

Der nördliche C12-C40-Aldehyd **58** sollte nach Transformationen der funktionellen Gruppen am zentralen Aldol-Retron C23-C25 zerlegt werden, woraus das aus meiner Masterarbeit bekannte Keton **65** sowie der Aldehyd **66** resultieren. Die Hintergründe der Verknüpfung mittels diastereoselektiver Aldolreaktion werden im Kapitel „Die Aldolreaktion: Synthese des nördlichen C12-C40-Fragments“ im Detail besprochen. Der C23-Aldehyd **66** lässt sich aus dem Pivalat **67** herleiten, dessen Trien analog zu der von *T. Neubauer* und *T. Judt* genutzten *Julia-Kocienski*-Olefinierung aufgebaut werden sollte. Während der zweifach ungesättigte Aldehyd **51** bereits bekannt ist, lässt sich das Sulfon mittels etablierter Syntheseschritte auf das bekannte *Evans*-Aldolprodukt **69** zurückführen (Schema 16).

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Synthese des C1-C7-Vinyliodids

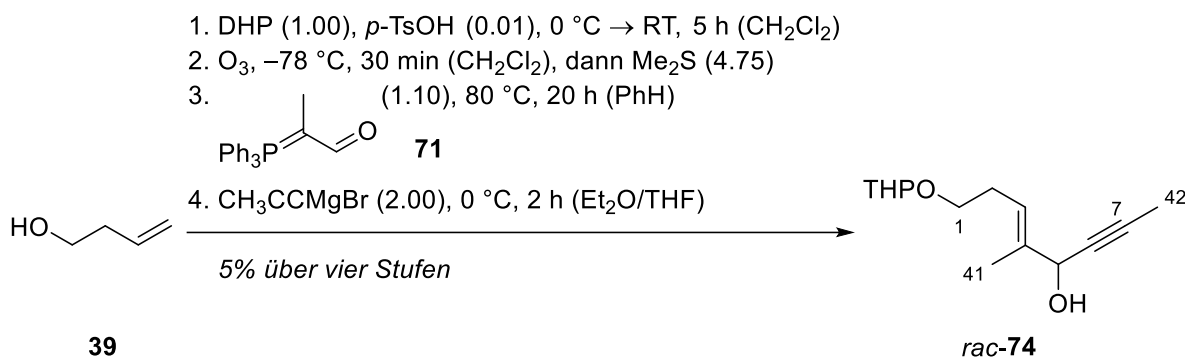
Die Synthese des C1-C7-Fragments sowohl als Supersilylester **61** als auch in Form der entsprechenden freien Carbonsäure **62** sollte beginnend von denselben C1-C3-Bausteinen möglich sein. Hierbei bot sich einerseits 3-Buten-1-ol (**39**) als C4-Edukt an, welches nach einer Schützung des Alkohols als Ether mittels Ozonolyse in den entsprechenden C3-Aldehyd überführt werden könnte. Andererseits könnte von 1,3-Propandiol (**43**) ausgehend eine selektive Monoschützung eines primären Alkohols erfolgen, woraufhin durch Oxidation des zweiten Alkohols ebenfalls der C3-Aldehyd erhalten würde.



Schema 17. Dreistufige Synthese des Propargylalkohols *rac*-**72** ausgehend von Silylether **70**.

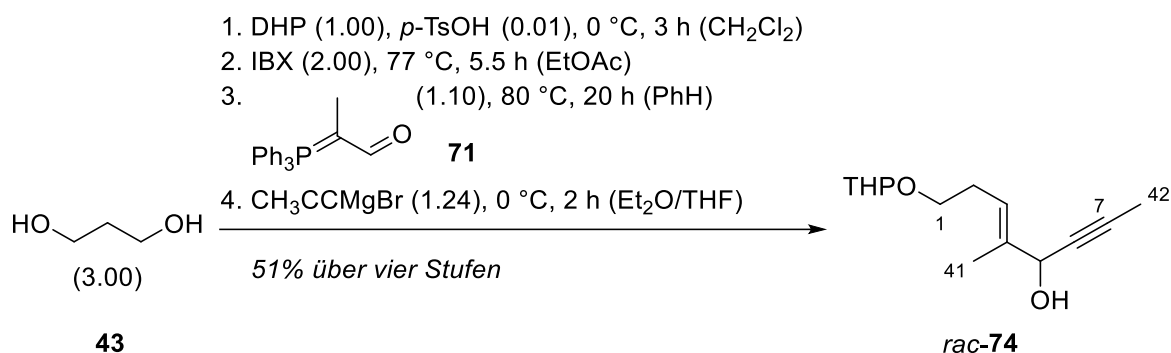
Da aus der Promotion von *T. Judt* der Tri-*iso*-propylsilyl (TIPS)-Ether **70** bereits zur Verfügung stand, wurde dieser zunächst der Ozonolyse unterworfen. Nach vollständigem Umsatz des Edukts wurde der Aldehyd mit 2-(Triphenylphosphoranyliden)propionaldehyd (**71**) zum ungesättigten Aldehyd **73** olefiniert.^[43] Das Phosphorylid **71** wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift hergestellt.^[50] Da der ungesättigte Aldehyd auch nach der Destillation noch deutliche Verunreinigungen enthielt, wurde er erneut als Rohprodukt mit Propynylmagnesiumbromid umgesetzt. Der Propargylalkohol *rac*-**72** wurde mit einer guten Ausbeute von 58% über drei Stufen erhalten (Schema 17). Auf diesem Weg konnte das Kohlenstoffgerüst des C1-C7-Fragments inklusive der Methylgruppe C42 in nur vier Stufen ausgehend von 3-Buten-1-ol (**39**) hergestellt werden. Im Gegensatz zur Arbeit von *T. Judt* wurde hierbei eine mehrstufige Sequenz aus Addition von Trimethylsilylacetylen, Abspaltung der Trimethylsilyl (TMS)-Gruppe und Methylierung des terminalen Alkins vermieden. Des Weiteren wurde der C5-Alkohol ungeschützt erhalten, was für die Umsetzung zur enantiomerenreinen Verbindung notwendig ist.

Um die Flexibilität in den nachfolgenden Syntheseschritten zu erhöhen, sollte die Synthese ebenfalls mit alternativen Schutzgruppen am C1-Alkohol erfolgen. Als vielversprechend wurden hierbei Tetrahydropyranyl (THP)- und Triethylsilyl (TES)-Ether angesehen, da diese schon unter mild sauren Reaktionsbedingungen abspaltbar sein sollten.



Schema 18. Synthese des Propargylalkohols *rac*-74 mittels ozonolytischer Spaltung aus 3-Buten-1-ol (**39**).

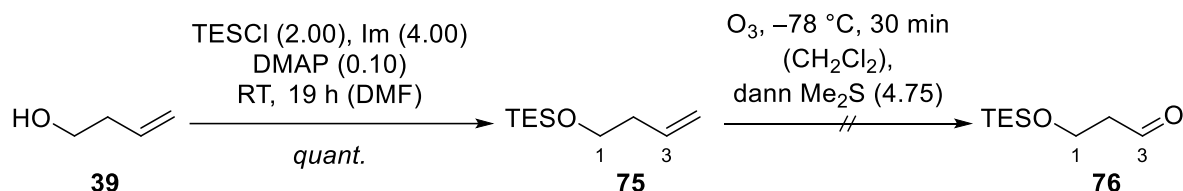
Daher wurde ausgehend von 3-Buten-1-ol (**39**) zunächst der THP-Ether synthetisiert. Dieser konnte nur als Gemisch mit 3,4-Dihydropyran isoliert werden und wurde in dieser Form der Ozonolyse unterworfen. Da auch der Aldehyd nicht sauber erhalten werden konnte, wurde dieser direkt in der zweistufigen Sequenz aus Olefinierung und Grignard-Addition zum Propargylalkohol *rac*-74 umgesetzt. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von nur 5% über vier Stufen erhalten (Schema 18). Dieses nicht zufriedenstellende Ergebnis ist vermutlich auf Probleme bei der Ozonolyse zurückzuführen, da hierbei die Bildung großer Mengen an Nebenprodukten beobachtet werden konnte, die nicht nur aus der Ozonolyse von verbliebenem 3,4-Dihydropyran stammen konnten.



Schema 19. Synthese des Propargylalkohols *rac*-74 mittels selektiver Monoschutzung aus 1,3-Propandiol (**43**).

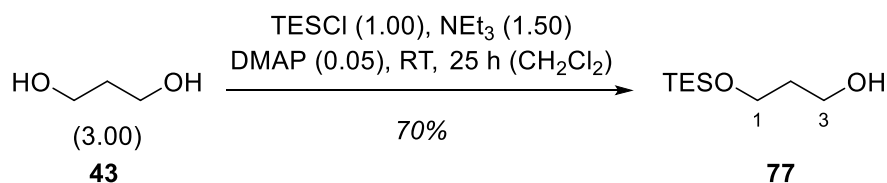
Eine alternative Synthese des Propargylalkohols *rac*-74 sollte ausgehend von 1,3-Propandiol (**43**) möglich sein. Daher wurde dieser zunächst in einer selektiven Monoschutzung umgesetzt,

wobei der Diol im Überschuss eingesetzt wurde, um eine Schützung beider Hydroxygruppen zu unterdrücken.^[51] Das Produkt konnte in guter Ausbeute erhalten werden, war jedoch mit signifikanten Mengen Dihydropyran verunreinigt. Es wurde daher direkt mit 2-Iodoxybenzoesäure oxidiert und der erhaltene Aldehyd als Rohprodukt in der Olefinierung und Addition von Propinylmagnesiumbromid eingesetzt. Nach der vierstufigen Sequenz konnte der Propargylalkohol *rac*-**74** in einer guten Ausbeute von 51% isoliert werden (Schema 19).



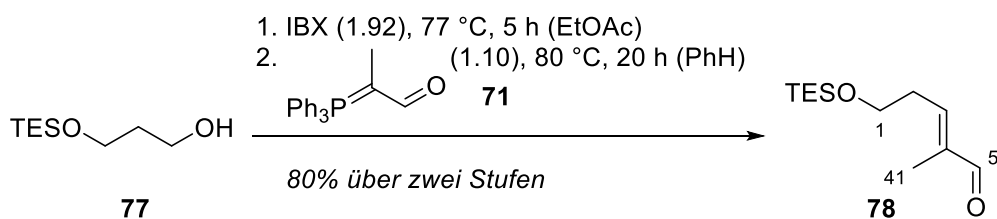
Schema 20. Versuche zur Synthese von 3-(Triethylsilyloxy)propanal (**76**) aus 3-Buten-1-ol (**39**).

Um den Aldehyd **76** herzustellen wurde ebenfalls zuerst 3-Buten-1-ol (**39**) als TES-Ether **75** geschützt. Die Schützung mit literaturbekannten Standardbedingungen verlief mit quantitativer Ausbeute. Die nachfolgende Ozonolyse wurde unter den bereits oben aufgeführten Bedingungen durchgeführt. Sie ergab jedoch keinen Aldehyd **76**, sondern führte zur vollständigen Zersetzung des Edukts (Schema 20). Der TES-Ether scheint unter den angewendeten ozonolytischen Bedingungen nicht stabil zu sein.



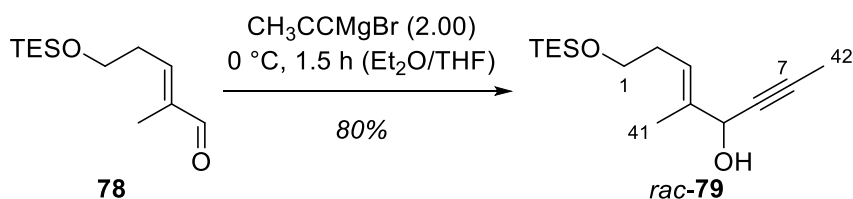
Schema 21. Synthese des selektiv monogeschützten TES-Ethers **77** aus 1,3-Propandiol (**43**).^[52]

Daher wurde der alternative Synthesepfad aus 1,3-Propandiol (**43**) eingeschlagen, welcher zunächst nach einer literaturbekannten Vorschrift der selektiven Monoschützung unterzogen wurde.^[52] Der TES-Ether **77** konnte mit einer guten Ausbeute von 70% isoliert werden (Schema 21).



Schema 22. Synthese des ungesättigten Aldehyds **78** aus dem Silylether **77**.

Die Oxidation des C3-Alkohols wurde ebenfalls nach einer literaturbekannten Vorschrift durchgeführt, woraufhin der Aldehyd als Rohprodukt direkt zum ungesättigten Aldehyd **78** olefiniert und dieser mittels Destillation aufgereinigt wurde (Schema 22). Die Umsetzung erfolgte je nach Ansatz mit stark variablen Ausbeuten, wobei die sehr gute Ausbeute von 80% über zwei Stufen nur schwer reproduziert werden konnte. Die Verwendung von mehr Phosphorylid **71** führte zur vermehrten Bildung von Nebenprodukten, während eine Verringerung der Äquivalente den unvollständigen Umsatz des Edukts zur Folge hatte.



Schema 23. Umsetzung von Aldehyd **78** mit Propynylmagnesiumbromid zu Alkohol *rac*-**79**.

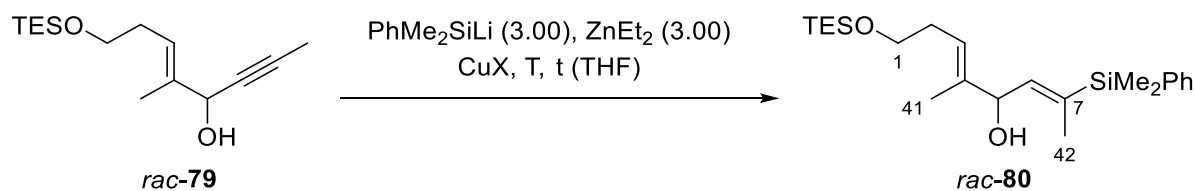
An den Aldehyd wurde nun unter den bekannten Bedingungen Propynylmagnesiumbromid addiert und der Propargylalkohol *rac*-**79** mit einer guten Ausbeute von 80% isoliert (Schema 23). Ausgehend von 1,3-Propandiol (**43**) konnte das Produkt somit in einer vierstufigen Sequenz mit einer Gesamtausbeute von 45% erhalten werden.

5.1.1. Vinylsilane, Vinylstannane und Vinylmagnesium-Reagenzien

Die synthetisierten Alkohole *rac*-**72**, *rac*-**74** und *rac*-**79** sollten nun zunächst als Racemate zur Optimierung der nachfolgenden Hydrofunktionalisierung des Alkins genutzt werden. Die Literatur bietet eine Vielzahl an Möglichkeiten der Hydrometallierung von Propargylalkoholen zu Vinylmetall-Spezies, welche in einer nachfolgenden Umsetzung mit einer Iod(I)-Quelle zu den entsprechenden Vinyljodiden umgesetzt werden können. Die gewünschte (*E*)-Konfiguration wird dabei aufgrund der *syn*-Addition der Metallreagenzien an das Alkin selektiv generiert. Eine nicht abschließende Aufzählung beinhaltet Boryl-, Magnesyl-, Silyl-, Stannyl- und Zirconyl-Spezies, wovon die Vinylboryl-, Vinylsilyl- und Vinylstannyl-Verbindungen

aufgrund ihrer Stabilität und der daraus resultierenden Isolierbarkeit besonders interessant schienen. ^[53]

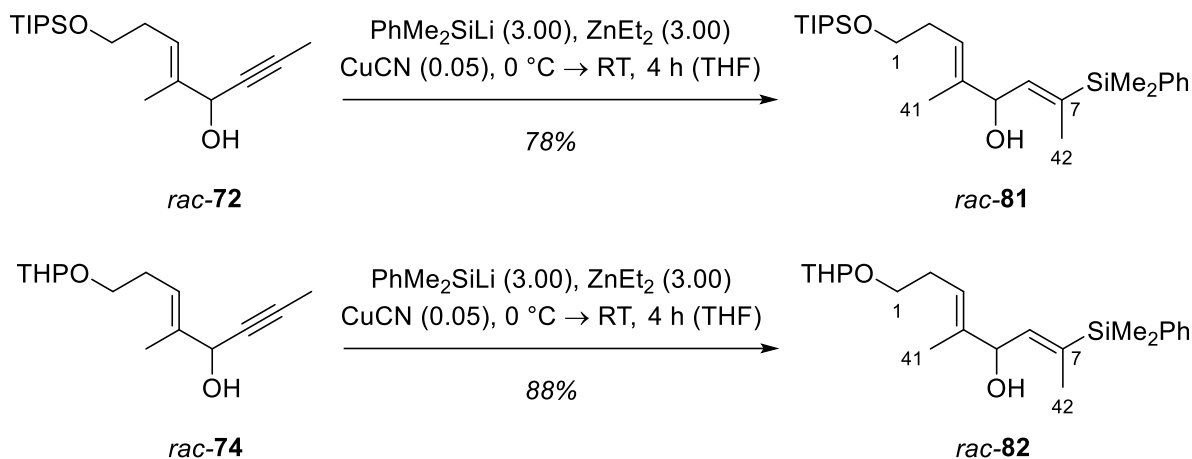
Tabelle 1. Hydrosilylierung von Propargylalkohol *rac-79* zu Vinylsilan *rac-80*.



	CuX	Herstellung Reagenz	T	t	Ergebnis
1	CuCN (0.05)	PhMe ₂ SiCl + Li, 0 °C, 20 h (THF)	RT	2.5 h	43% <i>rac-80</i> 30% <i>rac-79</i>
2	CuCN (0.30)	PhMe ₂ SiCl + Li, 0 °C, 20 h (THF)	RT	26 h	32% <i>rac-80</i> 29% <i>rac-79</i>
3	CuCN (0.05)	PhMe ₂ SiCl + Li, 0 °C, 20 h (THF)	50 °C	22 h	Keine Reaktion
4	CuI (0.05)	PhMe ₂ SiCl + Li, 0 °C, 20 h (THF)	RT	22 h	Keine Reaktion
5	CuCN (0.05)	Ph ₂ Me ₄ Si ₂ + Li, 0 °C, 21 h (THF)	0 °C → RT	4 h	99% <i>rac-80</i>

Ausgehend von Propargylalkohol *rac-79* wurde die Hydrosilylierung mit literaturbekannten Bedingungen getestet (Tabelle 1).^[53a] Das Silyl-Nucleophil wurde hierbei durch reduktive Lithierung aus Dimethylphenylsilylchlorid als Lösung in Tetrahydrofuran hergestellt. Des Weiteren wurden eine stöchiometrische Menge Diethylzink sowie eine katalytische Menge Kupfer(I)-cyanid zugegeben. Jedoch konnte nur eine moderate Ausbeute von 43% Silan *rac-80* neben einigem nicht umgesetztem Edukt erhalten werden. Da in der Reaktion die Abscheidung einer großen Menge schwarzen Niederschlags sichtbar war, lag die Vermutung nahe, der Katalysator könnte in einer Nebenreaktion zu elementarem Kupfer reduziert und somit deaktiviert werden. Folglich wurde die eingesetzte Katalysatormenge um den Faktor sechs deutlich erhöht sowie auch die Reaktionszeit verlängert. Nun konnte jedoch nur eine noch geringere Reaktionsausbeute erhalten werden, was im Widerspruch zur obigen Vermutung stand. Mit wieder reduzierter Katalysatorbeladung wurde stattdessen die Reaktionstemperatur auf 50 °C erhöht, was jedoch die Zersetzung des Reagenzes und keinen Umsatz des Edukts zur Folge hatte. Somit blieb noch die Möglichkeit des Einsatzes eines alternativen Kupfer(I)-Katalysators, weshalb die Reaktion mit Kupfer(I)-iodid durchgeführt wurde. Doch auch hier wurde überraschend kein Umsatz des Edukts beobachtet, obwohl die Verwendung als Katalysator in dieser Reaktion literaturbekannt ist.^[53a] Als letzte Möglichkeit wurde eine

Inhibition der Reaktion durch das koordinierte Lithiumchlorid in Betracht gezogen, welches möglicherweise die Nucleophilie des Reagenzes abschwächen könnte. Daher wurde das Silyllithium-Nucleophil unter salzfreien Bedingungen aus Tetramethyldiphenylsilan hergestellt und anschließend unter sonst identischen Bedingungen umgesetzt.^[54] Erstaunlicherweise verlief die Reaktion nun mit exzellenter Ausbeute von 99% und war bereits nach vier Stunden beendet. Tatsächlich scheinen sich die Reaktivitäten des salzfreien und des salzhaltigen Reagenzes außerordentlich stark zu unterscheiden.



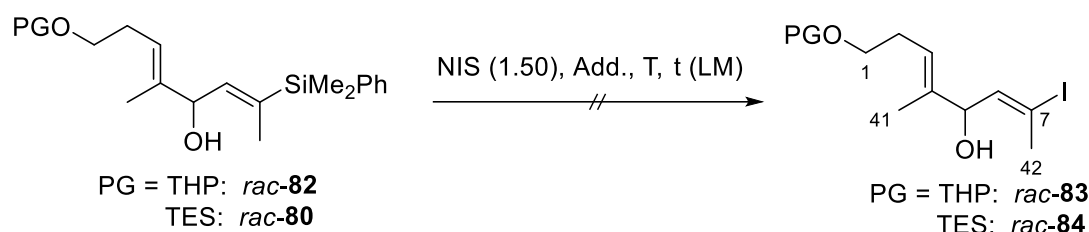
Schema 24. Hydrosilylierung der Propargylalkohole *rac-72* und *rac-74*.

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurden nun auch der TIPS-Propargylalkohol *rac-72* zu Vinylsilan *rac-81* sowie der THP-Propargylalkohol *rac-74* zu Vinylsilan *rac-82* umgesetzt (Schema 24). Die Produkte konnten hierbei mit sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Alle drei Vinylsilane waren nach der ersten Säulenchromatographie mit Pentan/Diethylether mit Resten einer Dimethylphenylsilyl-Spezies verunreinigt. Diese konnte jedoch durch eine zweite Säulenchromatographie mit Dichlormethan als Eluent abgetrennt werden.

Im Folgenden sollte versucht werden, die Vinylsilane mittels einer Ioddesilylierung in die entsprechenden Vinyl iodide zu überführen. Die Reaktion weist eine Vielzahl literaturbekannter Anwendungen, sogar in einer späten Stufe der Totalsynthese von Brevenal durch die Gruppe von *M. Sasaki*, auf.^[55] Als Lösungsmittel kommen hier meist Hexafluoro-*iso*-propanol (HFIP) oder Acetonitril, teilweise auch im Gemisch mit Chloracetonitril oder Tetrahydrofuran, zum Einsatz. Die Iod(I)-Quelle ist meist *N*-Iodsuccinimid (NIS), selten werden auch andere Iodimide angewendet. Als Additive können Silber(I)-Salze und 2,6-Lutidin zugesetzt werden, um eventuell als Nebenprodukt entstehende Iodwasserstoffsäure oder andere Iodide, die

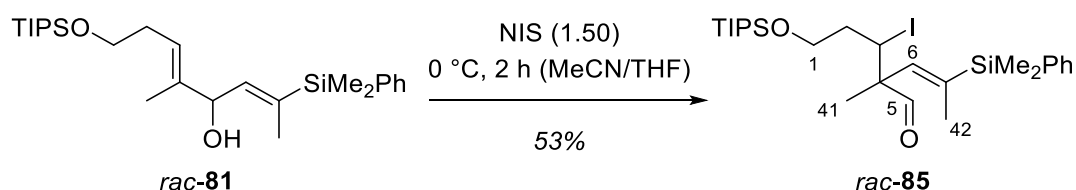
eventuell empfindliche Gruppen des Edukts angreifen könnten, abzufangen. Außerdem wird durch Zusatz von Base im Fall von Hexafluoro-*iso*-propanol die Acidität des Lösungsmittels etwas abgepuffert.

Tabelle 2. Versuche zur Ioddesilylierung der Vinylsilane *rac*-**80** und *rac*-**82**.



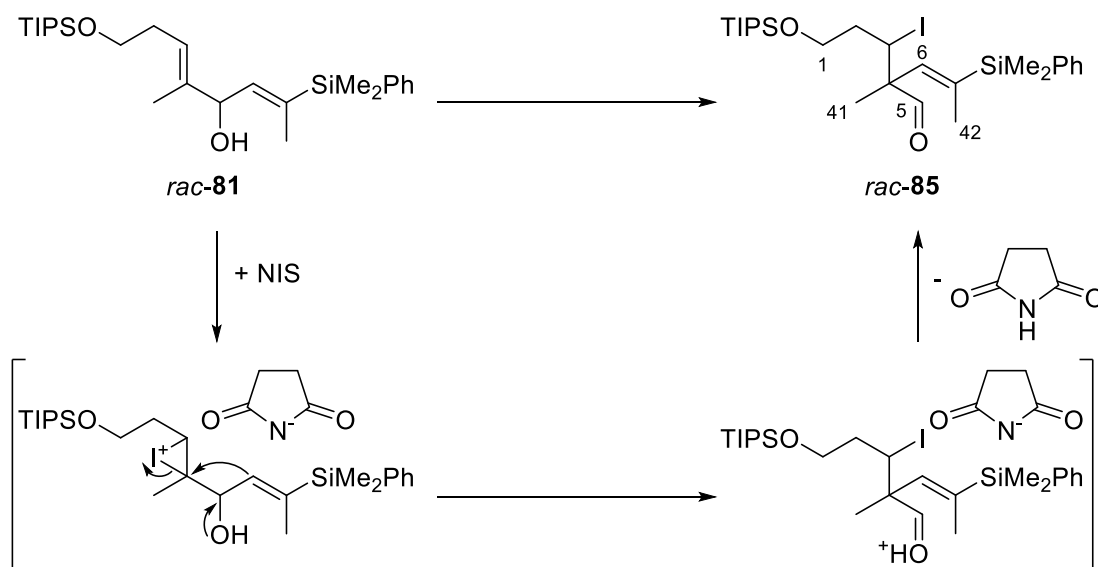
	PG	Additiv	LM	T	t	Ergebnis
1	TES	---	MeCN	RT	2 h	Zersetzung
2	THP	---	MeCN/THF	0 °C	2 h	Zersetzung
3	THP	TBAF (2.40)	THF	0 °C → RT	18 h	50% <i>rac</i> - 82

Zunächst wurde die Ioddesilylierung an TES-Vinylsilan *rac*-**80** getestet, welches mit NIS in Acetonitril ohne Additive zu Vinyljodid *rac*-**84** umgesetzt werden sollte. Hierbei wurde jedoch vollständige Zersetzung des Edukts beobachtet. Daraufhin wurde das THP-Vinylsilan *rac*-**82** unter etwas milderer Bedingungen bei 0 °C in einem Acetonitril/Tetrahydrofuran-Gemisch umgesetzt. Doch auch hier resultierte nur Zersetzung des Vinylsilans ohne Bildung des Produkts *rac*-**83**. Anschließend wurde Silan *rac*-**82** unter experimentelleren Bedingungen in Tetrahydrofuran mit Zusatz von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) durchgeführt. Die Absicht war, die Reaktivität des Vinylsilans durch die Koordination des Fluorids an das Siliciumatom zu erhöhen. Nach einer Stunde bei 0 °C konnte jedoch kein Umsatz beobachtet werden und auch nach 16 Stunden bei Raumtemperatur wurde nur Edukt reisoliert (Tabelle 2). Reines Tetrahydrofuran als Lösungsmittel scheint folglich für die Ioddesilylierung nicht geeignet zu sein.



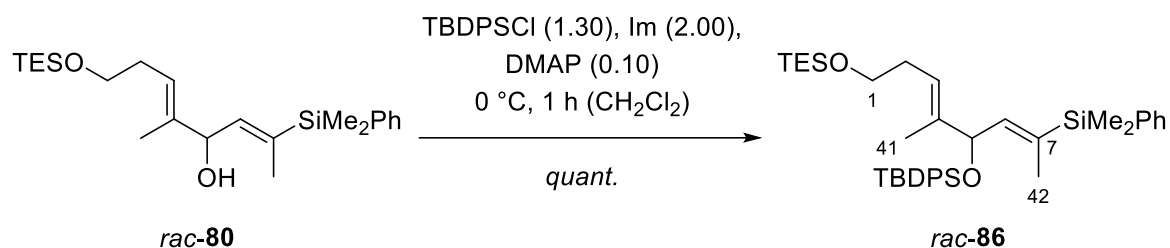
Schema 25. Umlagerung des Vinylsilans *rac*-**81** zu Aldehyd *rac*-**85**.

Ein sehr interessantes und aufschlussreiches Ergebnis lieferte der Versuch zur Ioddesilylierung von TIPS-Vinylsilan *rac-81*. Die Reaktion mit NIS führte wider Erwarten zu einem Aldehyd mit umgelagertem Kohlenstoffgerüst, der mit moderater Ausbeute isoliert werden konnte (Schema 25). Während das Produkt leider nicht in der Synthese Verwendung finden kann, erlaubt es doch ein Urteil über die Reaktivität der Doppelbindungen. Während die C6=C7-Doppelbindung nicht in der Lage scheint, das gewünschte Iodoniumion zu bilden, welches mittels Abspaltung der Dimethylphenylsilyl-Gruppe in das Vinylidiod überführt werden sollte, scheint die C3=C4-Doppelbindung bevorzugt diese Reaktion einzugehen.



Schema 26. Vorschlag zum Mechanismus der Umlagerung des Vinylsilans *rac-81*.

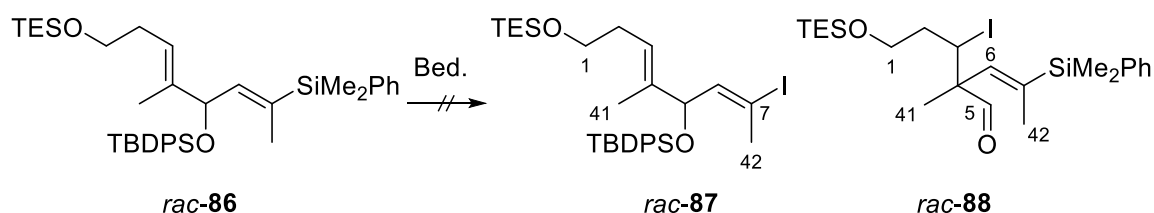
Nach der Aktivierung der C3=C4-Doppelbindung durch NIS kann das entstandene Iodoniumion nicht durch das kaum nucleophile Succinimid-Gegenion geöffnet werden. Auch eine Deprotonierung der C2-Methylengruppe zum Allyliodid scheint aufgrund seiner geringen Basizität nicht möglich, weshalb letztendlich der C6-Vinylkohlenstoff in einer Semipinacol-Umlagerung an C4 wandert und das Iodoniumion öffnet (Schema 26). Obwohl die Reaktion in dieser Form nicht literaturbekannt ist, handelt es sich vermutlich doch eher um ein Kuriosum als um ein synthetisch nutzbares Vorgehen.



Schema 27. Schützung des Allylalkohols *rac-80* als TBDPS-Ether *rac-86*.

Um die Nebenreaktion des Alkohols zu unterdrücken und möglicherweise harschere Bedingungen der Ioddesilylierung anwenden zu können wurde der Allylalkohol *rac-80* als *tert*-Butyldiphenylsilyl (TBDPS)-Ether *rac-86* geschützt, was unter Standardbedingungen mit quantitativer Ausbeute gelang (Schema 27).

Tabelle 3. Versuche zur Ioddesilylierung des Vinylsilans *rac-86*.



	Iod(I)	Additiv	LM	T	t	Ergebnis
1	NIS (5.00)	---	MeCN/THF	0 °C	5 h	Zersetzung
2	NIS (1.50)	Lut. (1.50)	HFIP	0 °C	1.5 min	34% <i>rac-86</i> , 35% <i>rac-88</i>
3	NIS (1.50)	Lut. (1.50)	THF; Et ₂ O; PhMe	0 °C → RT	4 h	Keine Reaktion
4	NIS (1.50)	Lut. (1.50)	CH ₂ Cl ₂ ; MeCN	0 °C → RT	4 h	Spuren <i>rac-88</i>
5	I ₂ (1.50)	Lut. (1.50)	THF; Et ₂ O; PhMe; CH ₂ Cl ₂	0 °C → RT	4 h	Kaum Reaktion
6	I ₂ (1.50)	Lut. (1.50)	MeCN	0 °C → RT	4 h	Spuren <i>rac-88</i>

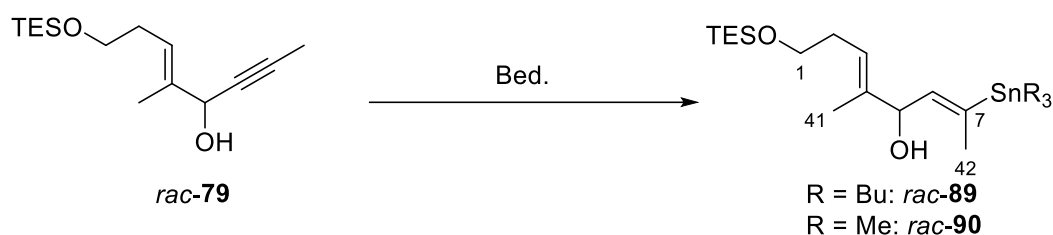
Der TBDPS-Ether *rac-86* wurde nun zunächst wieder den Standardbedingungen unterworfen, woraufhin jedoch nur Zersetzung des Edukts eintrat. Als nächstes wurde er in mit 2,6-Lutidin gepuffertem HFIP mit NIS umgesetzt, wobei die Reaktionszeit wie in der Literatur äußerst kurz gehalten wurde.^[55d] Nach Abbruch der Reaktion konnten jedoch nur Edukt *rac-86* und das als Semipinacol-Umlagerungsprodukt Aldehyd *rac-88* isoliert werden. Die Schützung des C5-Alkohols scheint folglich keinen ausreichenden Schutz des Moleküls vor diesem

Nebenreaktions-Pfad zu bieten. In einem anschließenden Screening wurde versucht, ein geeignetes Lösungsmittel für die Reaktion des Edukts mit NIS unter Zusatz von 2,6-Lutidin zu identifizieren. In Tetrahydrofuran, Diethylether und Toluol trat vermutlich aufgrund der vergleichsweise geringen Polarität und auch bedingt durch Löslichkeitsprobleme des NIS keine Reaktion ein. Wurde dagegen Dichlormethan oder Acetonitril eingesetzt, so konnte erneut die Bildung von Aldehyd *rac*-**88** beobachtet werden. Die Reaktion mit NIS scheint somit kaum geeignet, die synthetisierten Vinylsilane in die entsprechenden Vinyl iodide zu überführen.

Um den Löslichkeitsproblemen des NIS in den unpolaren Lösungsmitteln etwas entgegenzusetzen, wurden noch Versuche des Einsatzes von elementarem Iod als Iod(I)-Quelle unternommen. Doch trotz der vollständigen Lösung des Iods wurde kaum Edukt umgesetzt und im Fall von Acetonitril erneut nur Aldehyd *rac*-**88** als einziges identifizierbares Produkt gebildet (Tabelle 3).

Da die Vielzahl an literaturbekannten und -unbekannten Bedingungen zur Ioddesilylierung an C6 der C1-C7-Vinylsilane keinen Umsatz zu den gewünschten Vinyl iodiden erkennen ließ, wurde schließlich beschlossen, auf andere Hydrometallierungsmethoden auszuweichen.

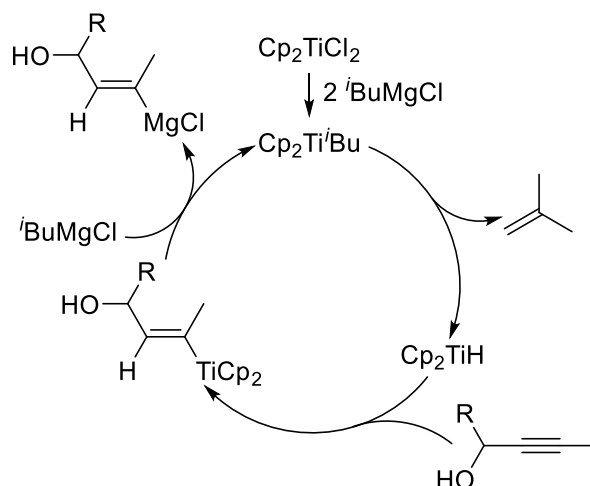
Vinylstannane weisen aufgrund des höheren Metallcharakters des Zinns eine deutlich höhere Reaktivität gegenüber Elektrophilen und Iod(I)-Quellen auf als die entsprechenden Vinylsilane. Es existiert eine Vielzahl an Methoden zur Herstellung von Vinylstannanen aus den Alkinen, welche die Verwendung von Edelmetall-Katalysatoren, insbesondere Palladium, *Lewis*-Säuren wie Zirconium(IV)-chlorid, radikalische Methoden sowie die Verwendung von Stannylithium-Reagenzien umfassen.^[53c,53d,53g,56] Während die Hydrostannylierung mittels radikalischer und *Lewis*-saurer Methoden hauptsächlich eine in dieser Synthese unerwünschte Regio- und Stereoselektivität favorisiert, eignen sich Palladium-katalysierte sowie nucleophile Hydrostannylierungen generell zum Aufbau des gewünschten Substitutionsmusters. Auch die Umsetzung von terminalen und internen Propargylalkoholen und deren geschützter Derivate ist bereits bekannt.

Tabelle 4. Versuche zur Hydrostannylierung des Propargylalkohols *rac-79*.

	Nucleophil	Add.	LM	T	t	Ergebnis
1	(Bu ₃ Sn) ₂ (4.00) + ⁿ Buli (4.00)	CuCN (2.00)	THF/MeOH	-40 °C → -10 °C	21 h	< 15% <i>rac-89</i> , 50% <i>rac-79</i>
2	(Me ₃ Sn) ₂ (3.00) + Li (6.00)	CuCN (1.50)	THF	0 °C → RT	21 h	77% <i>rac-79</i>
3	(Me ₃ Sn) ₂ (3.00) + Li (6.00)	ZnEt ₂ (3.00), CuCN (0.05)	THF	0 °C → RT	21 h	7% <i>rac-90</i> , 93% <i>rac-79</i>

Zunächst wurde unter literaturbekannten Bedingungen das Stanyllithium-Reagenz aus Hexabutyldizinn gebildet, dieses stöchiometrisch in ein Cuprat umgesetzt und zu diesem der Propargylalkohol *rac-79* zugegeben.^[53d] Es konnten weniger als 15% einer deutlich verunreinigten Fraktion von Stannan *rac-89* sowie die Hälfte des eingesetzten Edukts isoliert werden. Die Diastereomerenreinheit des Produkts konnte aufgrund der geringen Reinheit nicht sicher überprüft werden. Da von Tributylzinn-Nucleophilen ein signifikanter sterischer Einfluss der Butyl-Substituenten und folglich eine Abschwächung der Nucleophilie beim Umsatz mit sterisch anspruchsvollen Substraten zu erwarten ist, wurde als Alternative die Verwendung von Trimethylzinn-Nucleophilen erwogen. Daher wurde die Reaktion ausgehend von Hexamethyldizinn bei ebenfalls etwas höherer Temperatur und ohne den Zusatz von Methanol durchgeführt. Es konnte jedoch nur Edukt reisoliert werden. In Analogie zur sehr erfolgreichen Addition der Silyllithium-Nucleophile wurden nun diese Reaktionsbedingungen erneut unter Einsatz von Trimethylstanyllithium angewendet. Es konnten jedoch erneut nur sehr geringe Mengen eines Diastereomergemisches von Vinylstannan *rac-90* neben isoliertem Edukt erhalten werden (Tabelle 4). Die geringe Reaktivität der Stanyllithium-Reagenzien sowie die Bildung von Diastereomergemischen disqualifiziert die Hydrostannylierung für die Synthese eines C1-C7-Vinylidids.

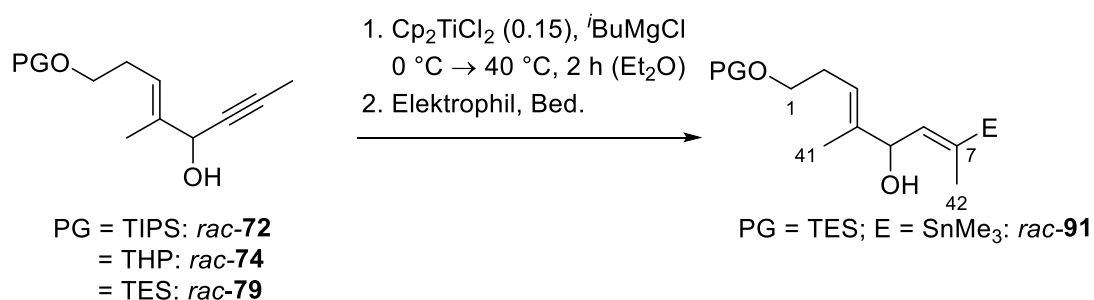
Eine Alternative zur Synthese stabiler, isolierbarer Vinylmetall-Verbindungen könnte die Bildung reaktiver, intermediärer Metallreagenzien aus dem Alkin darstellen. Diese müssten dann direkt vollständig mit einem geeigneten Elektrophil abgefangen werden, da eine wässrige Aufarbeitung nur in protodemetalliertem Produkt resultieren würde.



Schema 28. Mechanismus der Titan-katalysierten Hydromagnesierung.^[57]

In der Literatur bietet sich hier, insbesondere auch für Propargylalkohole, die Hydromagnesierung an.^[53b,58] Diese verläuft unter Titan-Katalyse, wobei zunächst eine Alkyltitan(III)-Spezies gebildet wird, die unter β -Hydrid-Eliminierung in das Titan(III)-hydrid übergeht. Dieses reagiert in einer *syn*-spezifischen Hydrotitanierung mit dem Alkin, woraufhin eine Transmetallierung des Vinyltitan(III)-Intermediats zum Vinylmagnesiumchlorid stattfindet (Schema 28). Die Regioselektivität resultiert aus der unterschiedlichen Reaktivität der Vinyltitan(III)-Verbindungen in der Transmetallierung als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt.^[57]

Tabelle 5. Versuche zur Hydromagnesierung der Propargylalkohole *rac-72*, *rac-74* und *rac-79*.



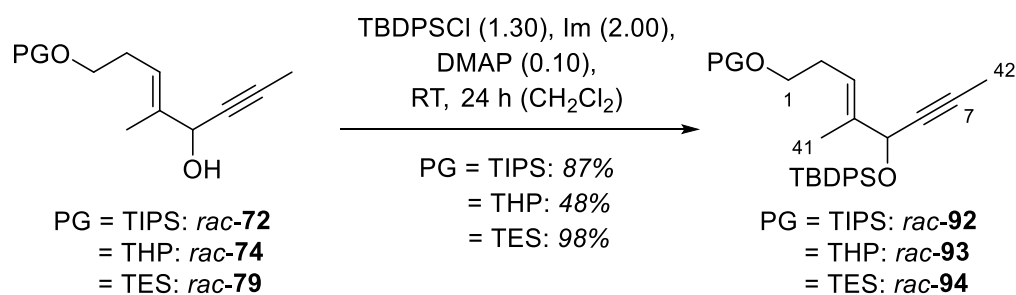
PG	E	Elektrophil	Bed.	Ergebnis	
1	THP	SnBu ₃	Bu ₃ SnCl (1.25)	50 °C, 4 h (THF)	Zersetzung, Protodemetallierung
2	TIPS	SnBu ₃	Bu ₃ SnCl (1.25)	50 °C, 4 h (THF)	Zersetzung, Protodemetallierung
3	TIPS	I	I ₂ (1.25)	-78 °, 1 h (Et ₂ O)	Spuren von Produkt, Protodemetallierung

4	TES	SnMe ₃	Me ₃ SnCl (1.25)	RT → 65 °C, 5 h (THF)	6% <i>rac</i> - 91 , Protodemetallierung
5	TES	I	I ₂ (1.10)	-78 °, 1 h (Et ₂ O)	Zersetzung

Die Hydrometallierung wurde in jedem Fall unter den literaturbekannten Bedingungen durchgeführt. Anschließend wurde zunächst der THP-Ether *rac*-**74** mit Tributylzinnchlorid bei erhöhter Temperatur umgesetzt, wobei jedoch nur Zersetzung und Protodemetallierung beobachtet werden konnten. Dasselbe Ergebnis lieferte auch der TIPS-Ether *rac*-**72**. Da Tributylzinn als sterisch anspruchsvolle Gruppe möglicherweise zu gehindert für eine Substitution mit dem Vinylmagnesiumchlorid-Reagenz sein könnte, sollte dies durch Verwendung von elementarem Iod bei tiefer Temperatur umgangen werden. Doch auch hier trat neben geringen Spuren an Produkt wieder nur Protodemetallierung auf. Das Abfangen des TES-Ethers *rac*-**79** mit dem analogen, aber sterisch weniger anspruchsvollen Trimethylzinnchlorid ergab eine sehr geringe Ausbeute von Vinylstannan *rac*-**91**, wobei aber die Protodemetallierung die Hauptreaktion blieb. Die Umsetzung mit Iod führte auch in diesem Fall erneut zur Zersetzung (Tabelle 5).

5.1.2. Hydroiodierung mittels *Schwartz*-Hydrozirkonierung

Während die Verwendung der Titan-Katalyse zur Bildung der Vinylmagnesium-Reagenzien keine geeignete Methode zu sein schien, das Alkin zu funktionalisieren, bot sich mit der Verwendung des schwereren Homologen Zirkonium noch eine weitere Alternative. In der Reaktion mit dem kommerziell erhältlichen *Schwartz*-Reagenz sollte stöchiometrisch ein Vinylzirkonium(IV)-Intermediat gebildet werden, welches anschließend unter äußerst milden Bedingungen mit einem geeigneten Elektrophil abzufangen wäre.^[53h,59] Hierfür muss jedoch der freie Alkohol geschützt werden, um nicht ein Äquivalent des Reagenzes durch die Protonierung des Hydrids zu verlieren.



Schema 29. Schützung der Propargylalkohole *rac*-**72**, *rac*-**74** und *rac*-**79** als TBDPS-Ether.

Die Propargylalkohole *rac-72*, *rac-74* und *rac-79* wurden als TBDPS-Ether *rac-92*, *rac-93* und *rac-94* geschützt. Dies gelang unter Standardbedingungen mit moderater bis sehr guter Ausbeute (Schema 29).

Tabelle 6. Hydrozirkonierung der Alkine *rac-92*, *rac-93* und *rac-94*.

PGO-CH₂-CH=CH-C≡CH
TBDPSO

1. Cp₂Zr(H)Cl (2.00), T¹, t¹ (THF)
2. I₂ (2.20), T², t² (THF)

PGO-CH₂-CH=CH-CH=CH-I
TBDPSO

PG = TIPS: *rac-92*
= THP: *rac-93*
= TES: *rac-94*

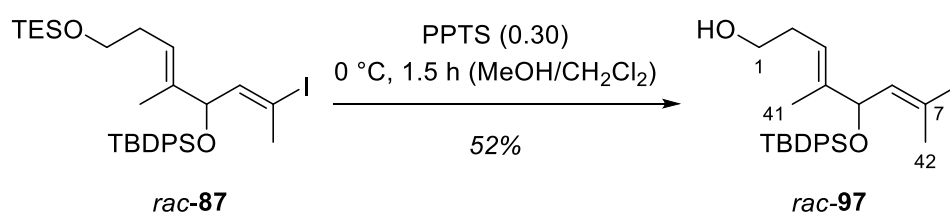
PG = TIPS: *rac-95*
= THP: *rac-96*
= TES: *rac-87*

	PG	T ¹	t ¹	T ²	t ²	Ergebnis
1	TIPS	50 °C	2 h	0 °C	10 min	63%, <i>r.r.</i> = 53/47
2	TIPS	RT	2.5 h	0 °C	10 min	62%, <i>r.r.</i> = 80/20
3	THP	RT	2 h	-78 °C	7 min	80%, <i>r.r.</i> = 80/20
4	TES	RT	3 h	-78 °C	10 min	73%, <i>r.r.</i> = 83/17

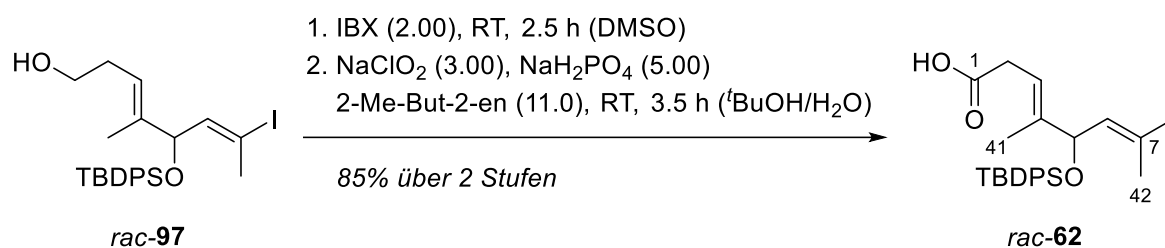
Die Hydrozirkonierung von Alkin *rac-92* wurde zunächst unter den Literaturbedingungen bei erhöhter Temperatur erprobt.^[53h] Nach vollständigem Umsatz des Edukts wurde die Reaktionsmischung bei 0 °C mit Iod versetzt und nach kurzer Reaktionszeit aufgearbeitet. Es wurden daraufhin 63% eines Gemisches aus etwa gleichen Anteilen der beiden möglichen Regioisomere der Hydrofunktionalisierung des Alkins erhalten. Die Bildung von Regioisomerenmischungen ist insbesondere bei Verwendung interner Alkine bereits seit Entdeckung der Reaktion bekannt.^[59b] Um die Regioselektivität durch sterische Wechselwirkungen mit den benachbarten Substituenten zu beeinflussen, sollte der Einfluss der Temperatur auf die Reaktion untersucht werden. Daher wurde die Hydrozirkonierung bei Raumtemperatur durchgeführt und überraschend ebenfalls bereits nach 2.5 Stunden vollständiger Umsatz des Edukts festgestellt. Die Zugabe von Iod bei 0 °C resultierte in einer deutlichen Verbesserung des Regioisomerenverhältnisses zugunsten des gewünschten Produkts *rac-95*. Nach Umsatz des THP-Ethers *rac-93* unter den optimierten Bedingungen zur Hydrozirkonierung sollte nun die Temperatur bei der Iodmetallierung gesenkt werden, um eine Nebenreaktion, potentiell die bereits besprochene Semipinacol-Umlagerung, zu unterdrücken. Tatsächlich konnte nach kurzer Reaktion bei -78 °C das Vinyljodid *rac-96* mit

unveränderter Regioselektivität, aber deutlich verbesserter Ausbeute isoliert werden. Kritisch ist hierbei eine schnelle Beendigung der Reaktion durch schnelle Zugabe der Natriumthiosulfat-Lösung und intensives Umrühren, da sonst nicht deaktiviertes Iod zur Zersetzung des Produkts führt. Auch wenn die Schutzgruppe zwischen diesen Reaktionen verändert wurde, so ist doch ein klarer Trend zur Bevorzugung tiefer Temperaturen unverkennbar. Der Umsatz des TES-Ethers *rac-94* lieferte schließlich das Vinyljodid *rac-87* ebenfalls mit guter Ausbeute und Regioselektivität (Tabelle 6).

Ausgehend von den Vinyljodiden sollte nun der C1-Ether weiter umgesetzt werden, um zur Carbonsäure oder einem geschützten Derivat zu gelangen. Während das TIPS-Vinyljodid *rac-95* aufgrund der hohen Stabilität der Schutzgruppe am primären Alkohol mehr als Testsystem zur Optimierung der vorangegangenen Schritte zu verstehen ist, dessen weitere Umsetzung ab dieser Stufe schwierig zu bewerkstelligen wäre, sollte eine Entschützung des THP-Ethers *rac-96* sowie des TES-Ethers *rac-87* möglich sein. Versuche zur Entfernung des THP-Ethers unter *Lewis*-sauen Bedingungen mit Zinkchlorid und Dimethylaluminiumchlorid schlugen jedoch fehl, es wurde lediglich Zersetzung des Edukts beobachtet.

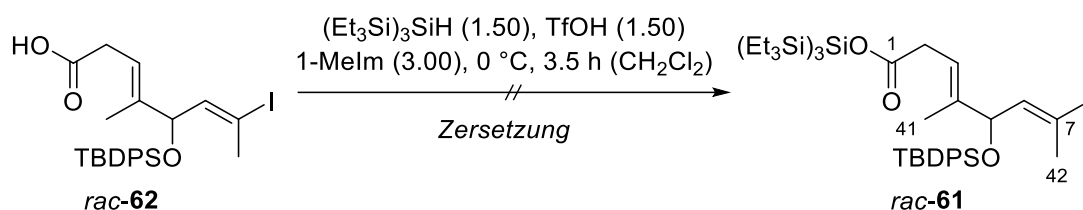


Die Umsetzung des TES-Ethers *rac-87* unter literaturbekannten Bedingungen dagegen lieferte den gewünschten primären Alkohol mit 52% Ausbeute (Schema 30).^[60] Daher wurde beschlossen, den weiteren Reaktionspfad mit dem TES-geschützten C1-Alkohol weiter zu verfolgen.



Der Alkohol *rac-97* wurde in einer zweistufigen Sequenz zur Carbonsäure *rac-62* oxidiert (Schema 31).^[43,46,61] Das Vorgehen wurde bereits von *T. Judt* während ihrer Promotion für die Oxidation des primären C1-Alkohols benutzt und funktionierte auch in diesem Fall mit sehr guter Ausbeute. Nach der Bildung des intermediären Aldehyds durch Oxidation mit IBX wurde dieser ohne säulenchromatographische Aufreinigung direkt in der *Pinnick*-Oxidation eingesetzt. Die milde zweistufige Sequenz verlief ohne nennenswerte Bildung von Nebenprodukten.

Die besprochene Retrosynthese sieht eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung des C7-Vinyliodids mit einem C8-Vinylmetall-Fragment vor. Um eine Protodemetallierung dieses nucleophilen Bausteins zu vermeiden sollte der C1-Terminus mit einer geeigneten Schutzgruppe versehen werden. Die Kriterien für diese beinhalten die Stabilität gegenüber dem Palladium-Katalysator, auch unter potentiell basischen Reaktionsbedingungen, sowie idealerweise eine Entschützungsöglichkeit mit mild sauren, fluoridhaltigen Reagenzien, die auch den C21-Alkohol aus dem TES-Ether freisetzen würden. Als prinzipiell geeignete Schutzgruppe wurde hier der Tris(triethylsilyl)silylester, auch Supersilylester genannt, identifiziert.^[48] Dieser fand zwar bisher in der Literatur, insbesondere in der Totalsynthese komplexer Moleküle, wenig bis keine Beachtung, erfüllt jedoch die oben genannten Kriterien. Das Reagenz Tris(triethylsilyl)silyltrifluormethansulfonat wurde *in situ* durch Protonierung aus dem kommerziell erhältlichen Silan generiert.

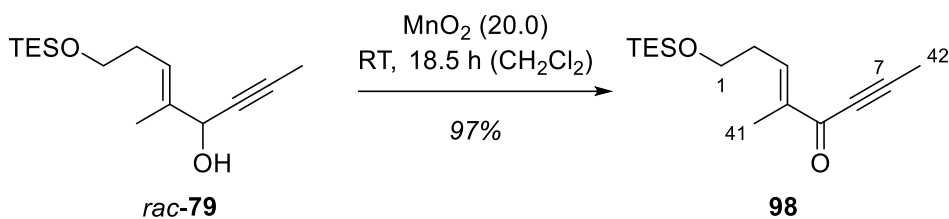


Schema 32. Versuch zur Supersilyl-Schätzung der Carbonsäure *rac-62*.^[48a]

Der Versuch zur Schätzung der C1-Carbonsäurefunktion von *rac-62* wurde unter literaturbekannten Bedingungen durchgeführt.^[48] Jedoch konnte leider kein Produkt isoliert werden, da sich das Vinyliodid unter den wohl inkompatiblen Reaktionsbedingungen zersetzte (Schema 32).

Als alternative Route zur Synthese des Supersilylesters bot sich eine Inversion der Reaktionsreihenfolge an, so dass die C1-Schätzung neben dem Alkin und vor dessen Umsetzung zum Vinyliodid erfolgen könnte. Zusätzlich soll die Synthese des C1-C7-Fragments

auch enantiomerenrein erfolgen. Ausgehend von Alkohol *rac*-**79** sollte dieser daher zunächst in einer zweistufigen Sequenz deracemisiert werden.



Schema 33. Oxidation des Alkohols *rac*-**79** zum Keton **98**.

Die Oxidation von Alkohol *rac*-**79** wurde analog zur Vorschrift von *T. Judt* mit Mangan(IV)-oxid unter sehr milden Bedingungen durchgeführt und lieferte das Keton **98** in nahezu quantitativer Ausbeute (Schema 33).^[43]

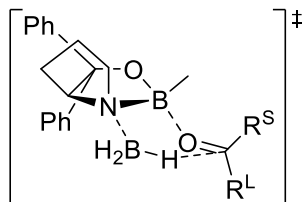
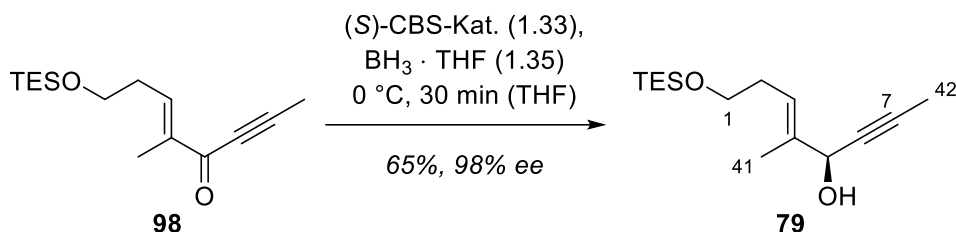


Abbildung 10. Übergangszustand zur Erklärung der Stereoselektivität der CBS-Reduktion.^[47]

Die *Corey-Bakshi-Shibata* (CBS)-Reduktion wurde von den Namensgebern 1987 veröffentlicht. Ein Vorschlag zur Erklärung der beobachteten Stereoselektivität wurde ebenfalls formuliert.^[47] Während der Stickstoff des Katalysators das elektronenarme Reduktionsmittel Boran als *Lewis*-Säure-Base-Komplex bindet, koordiniert das Keton an das ebenfalls elektronenarme Boratom des Katalysators. Die Bindung erfolgt so, dass der sterisch anspruchsvollere Rest R^L die Wechselwirkung mit der am Bor gebundenen Methylgruppe minimiert. Gleichzeitig wird das π -System des Ketons günstig für den folgenden Hydridtransfer durch einen sechsgliedrigen Übergangszustand ausgerichtet, in welchem das bevorzugte Enantiomer irreversibel gebildet wird (Abbildung 10).

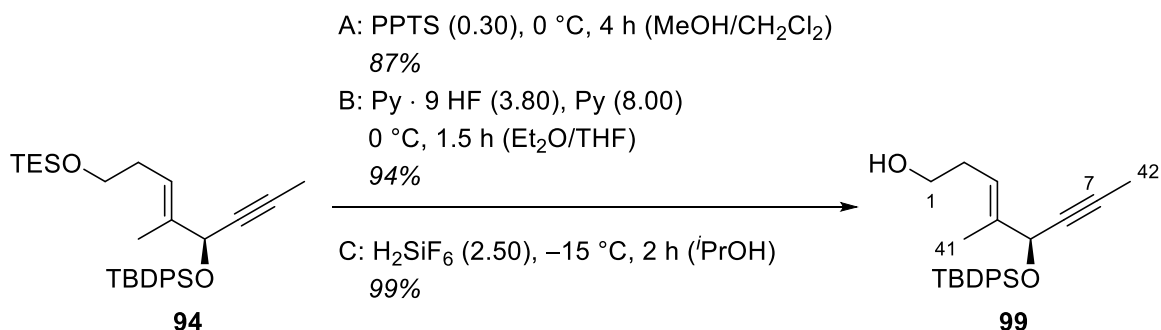
Das Alkin von Keton **98** sollte aufgrund der Hybridisierung der der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome signifikant kleiner als ein, insbesondere in diesem Fall zusätzlich substituiertes, Alken sein. Aus dem Modell lässt sich herleiten, dass zur Synthese des gewünschten (*S*)-Enantiomers der (*S*)-CBS-Katalysator notwendig sein sollte.



Schema 34. Enantioselective Reduktion des Ketons **98** zum Alkohol **79**.^[43]

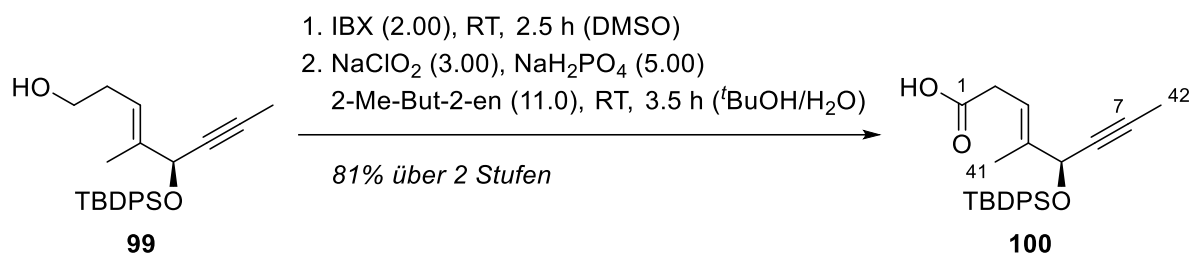
Die Umsetzung des Ketons **98** unter von *T. Judt* bekannten Bedingungen lieferte das gewünschte Produkt **79** in moderater Ausbeute mit einem exzellenten Enantiomerenüberschuss von 98% (Schema 34).^[43] Während die Reaktion hier mit überstöchiometrischen Mengen des Katalysators durchgeführt wurde, konnte *L. Fritz* während seiner Promotion optimierte Bedingungen zur gleichzeitigen Reduktion der Beladung und Erhöhung der Ausbeute finden. Außerdem gelang ihm die zweifelsfreie Aufklärung des Stereozentrums und somit die Bestätigung der (*S*)-Konfiguration.^[62]

Der sekundäre Alkohol **79** wurde nun, wie bereits in Schema 29 angegeben, mit 98% Ausbeute als TBDPS-Ether **94** geschützt.



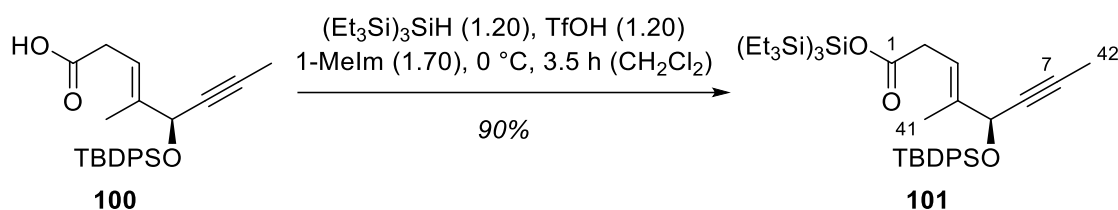
Schema 35. Primäre Entschützung von TES-Ether **94** zu Alkohol **99**.

Zur Entschützung des primären TES-Ethers existiert eine Vielzahl an Methoden.^[60,63] Es wurden mehrere Ansätze mit unterschiedlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, die alle ausgezeichnete Ausbeuten des Alkohols **99** lieferten (Schema 35). Diese waren außerdem wesentlich höher als die Ausbeute der Entschützung von TES-Ether *rac*-**87** (Schema 30), was zusätzlich auf die Empfindlichkeit des in diesem Fall enthaltenen Vinylidids hindeutet.



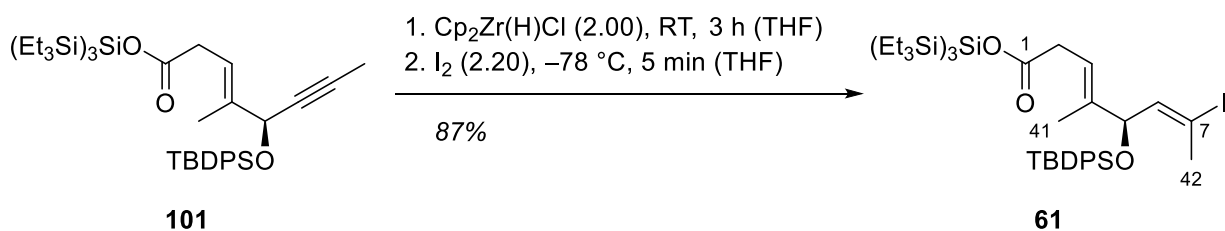
Schema 36. IBX- und Pinnick-Oxidation des primären Alkohols **99** zur Carbonsäure **100**.

Die Umsetzung von Alkohol **99** zur Carbonsäure **100** wurde analog zur Oxidation des primären Alkohols *rac*-**97** zur Carbonsäure *rac*-**62** durchgeführt (Schema 31). Das Produkt **100** wurde nach der zweistufigen Sequenz ebenfalls in sehr guter Ausbeute isoliert (Schema 36).



Schema 37. Supersilyl-Schützung der Carbonsäure **100** als Supersilylester **101**.^[48a]

Die Schützung der C1-Carbonsäure wurde analog zum Versuch der Schützung von *rac*-**62** durchgeführt (Schema 32). Während auf der oben besprochenen Route diese Reaktion die größte Hürde darstellte, gelang nun mit dem Alkin **100** die Schützung zum Supersilylester **101** in ausgezeichneter Ausbeute (Schema 37). Somit scheint sich die Hypothese der Instabilität des Vinylidids gegenüber den Reaktionsbedingungen zu bewahrheiten.



Schema 38. Hydroiodierung von Supersilylester **101** zu dem Vinylidid **61**.

Nun sollten die optimierten Reaktionsbedingungen zur Hydroiodierung auf das Alkin **101** angewendet werden (Tabelle 6). Mit 87% Ausbeute an Vinylidid **101** und keiner nennenswerten Bildung von Regioisomeren konnte die Reaktion in diesem Fall sogar noch einmal ein deutlich verbessertes Ergebnis liefern (Schema 38). Die höhere Ausbeute kann vermutlich durch die erhöhte Stabilität des Supersilylesters im Vergleich zum TES-Ether

gegenüber den gelösten Iod-Spezies in der Ioddemetallierung erklärt werden, da sich ein ähnlicher Trend bereits mit den alternativen Schutzgruppen TIPS und THP erkennen ließ. Erstaunlicherweise wurde allerdings auch kein C6-Vinyliodid als Regioisomer gebildet, was durch die stark erhöhte Abschirmung der C1-Schutzgruppe und somit eine Bevorzugung der reversibel gebildeten Vinylzirkonium-Gruppe für die C7-Position plausibilisiert werden könnte.

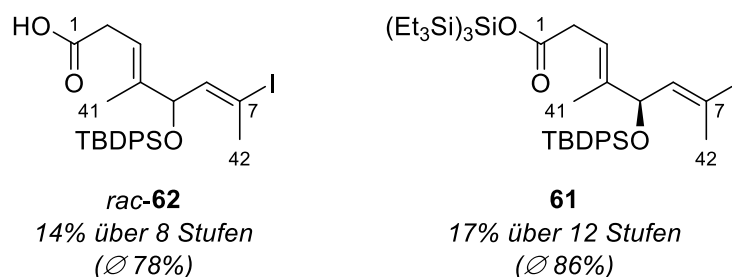


Abbildung 11. Die synthetisierten C1-C7-Bausteine Carbonsäure *rac-62* und Supersilylester **101**.

Mit der Hydroiodierung des Alkins konnte die Synthese des geplanten C1-C7-Bausteins **61** mit einer Gesamtausbeute von 17% über zwölf Stufen erfolgreich abgeschlossen werden. Das zur Anbindung mittels Kreuzkupplung benötigte Vinyliodid wurde regio- und stereoselektiv eingebaut. Ebenso konnte der Supersilylester als Schutzgruppe auf der C1-Carbonsäure installiert werden. Wahlweise kann jedoch auch die freie Carbonsäure *rac-62* synthetisiert werden, falls die Verbindung mit den anderen Synthesebausteinen zunächst über eine intermolekulare Veresterung erfolgen soll (Abbildung 11). Die etwas niedrigere durchschnittliche Ausbeute geht hier auf die erhöhte Anzahl an Stufen zurück, in denen das empfindliche Vinyliodid vorhanden ist. Die Synthese der enantiomerenreinen Carbonsäure **62** kann durch Integration der ebenfalls oben besprochenen zweistufigen Deracemisierungssequenz aus Oxidation und CBS-Reduktion in die Syntheseroute erfolgen und wurde von *L. Fritz* während seiner Promotion durchgeführt.^[62] Für die in dieser Arbeit später besprochene Verwendung wurde die Carbonsäure **62** von ihm übernommen.

5.2. Synthese und Testreaktionen des C8-C11-Linchpins

Der C8-C11-Synthesebaustein sollte über ein 1,4-difunktionalisiertes Dien eingeführt werden.^[64] Der Synthesepfad sah eine C7-C8-Verknüpfung mittels Palladium-katalysierter Kreuzkupplung vor. Hierzu könnte einerseits an C8 über die Anbindung an ein geeignetes Metall eine nucleophile Position generiert werden, welche dann mit dem C7-Vinyliodid **61** direkt kompatibel wäre. Andererseits könnte das C7-Vinyliodid **61** auch durch einen Halogen-Metall-Austausch in ein nucleophiles Metall-Reagenz überführt werden, für dessen Kupplung dann eine elektrophile Position an C8 notwendig wäre. Die Bindung zwischen C11 und C12 sollte mittels *Nozaki-Hiyama-Kishi* (NHK)-Reaktion erfolgen, wofür an der C11-Position zunächst ein Iodid gebunden wäre.^[44c,65] Dieser Baustein würde während der Reaktion in ein Vinylchrom-Nucleophil überführt. Alternativ könnte direkt ein stabiles Nucleophil an C11 vorliegen, welches nach geeigneter Aktivierung an den C12-Aldehyd addiert. Es ergeben sich folglich vier mögliche Substitutionsmuster (Abbildung 12).

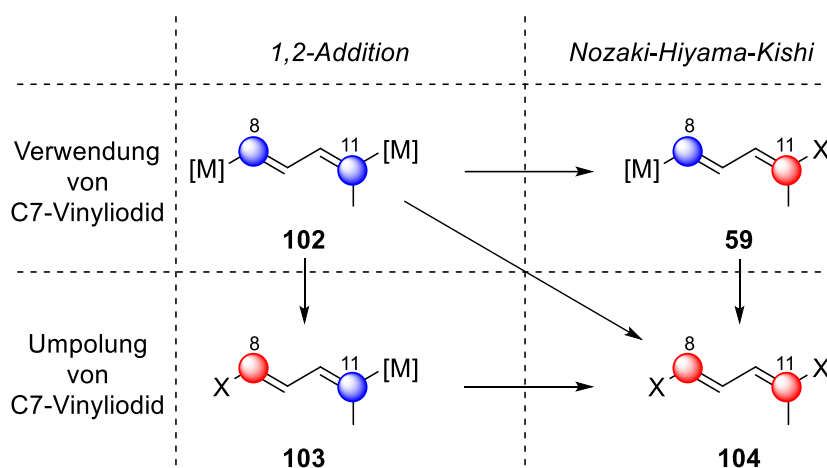
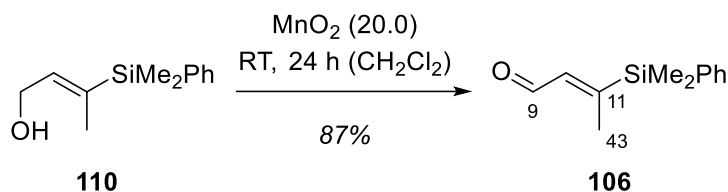


Abbildung 12. Konzept der Linchpin-Diene (Nucleophil = blau, Elektrophil = rot).

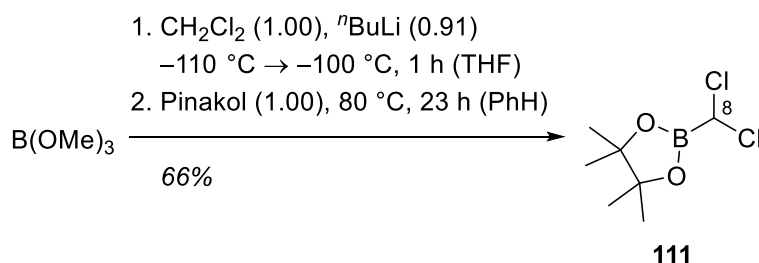
Das Dinucleophil **102** ist in fast jedem Fall als Eintrittspunkt zu den Linchpin-Dienen erforderlich. Die Einführung eines C8-Vinyliodids mittels *Takai*-Olefinierung direkt aus dem Aldehyd stellt einen alternativen direkten Zugang zu **103** und **104** dar. Das Nucleophil **102** könnte direkt in einer 1,2-Addition mit einem C12-Aldehyd reagieren, wobei hier im Fall eines doppelten Vinylmetall-Nucleophils die Regioselektivität zugunsten des Angriffs der C11-Position vermutlich schwierig zu steuern wäre. Die Differenzierung der beiden nucleophilen Positionen in einer Umpolung mittels Halodemetallierung kann bei Verwendung eines homometallischen Dinucleophils anhand selektiver Abschirmung erfolgen, wodurch eine Bildung von **103** möglich wäre. Das Substitutionsmuster von **59** dagegen lässt sich nur aus



Schema 41. Oxidation von Alkohol **110** zu Aldehyd **106**.^[68]

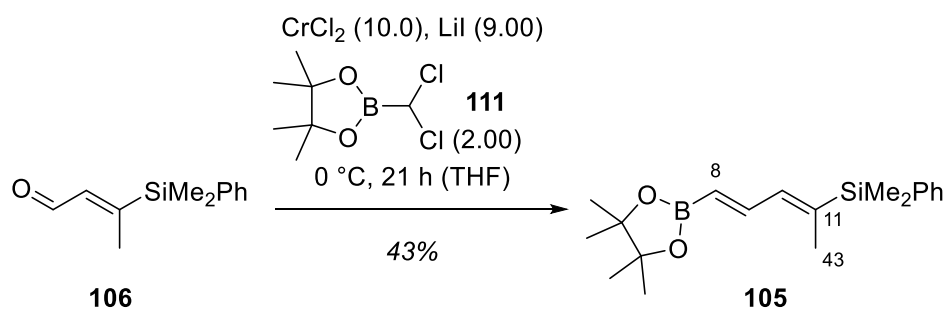
Die Oxidation von Alkohol **110** wurde mit Mangan(IV)-oxid durchgeführt, woraufhin der Aldehyd **106** mit sehr guter Ausbeute erhalten wurde (Schema 41).^[68]

Für die folgende *Takai*-Olefinierung zum Bor-Silicium-Dien **105** musste zunächst noch das entsprechende Reagenz hergestellt werden.



Schema 42. Synthese des Reagenzes **111** für die *Takai*-Olefinierung.^[70]

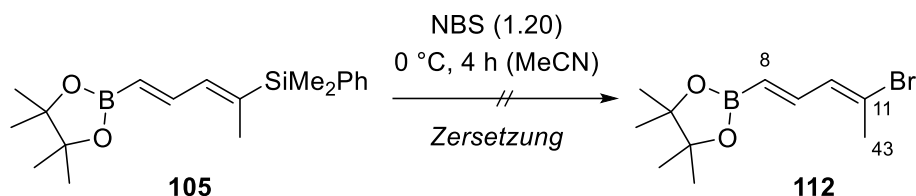
Ausgehend von Dichlormethan, welches bei sehr niedriger Temperatur deprotoniert und mit Trimethylborat abgefangen wurde, konnte das Borolan **111** mit moderater Ausbeute erhalten werden (Schema 42).^[70]



Schema 43. *Takai*-Olefinierung von Aldehyd **106** mit Borolan **111** zu Dien **105**.^[70-71]

Die Olefinierung wurde unter den von *Takai et al.* entwickelten Bedingungen durchgeführt, welche das Dien **105** mit einer moderaten Ausbeute von 43% lieferten (Schema 43). Es konnte nur das gewünschte (*E,E*)-Dien identifiziert werden. Durch genauere Untersuchung des Verhaltens bei der Dünnschichtchromatographie wurde festgestellt, dass das Produkt eine

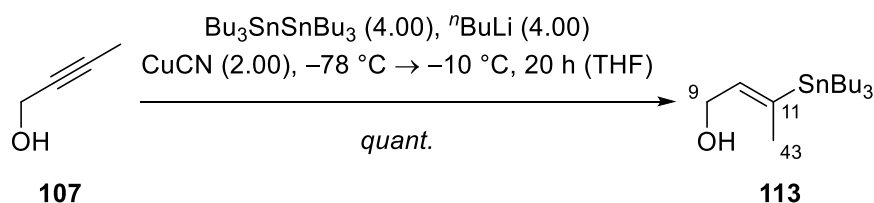
signifikante Zersetzung auf Silica und somit vermutlich auch bei der Säulenchromatographie zeigt. Die Pinakolboran-Gruppe an C8 ist daher vermutlich keine ideale Wahl für ein C8-C11-Linchpin-Dien.



Schema 44. Versuch zur Bromdesilylierung von Silan **105**.

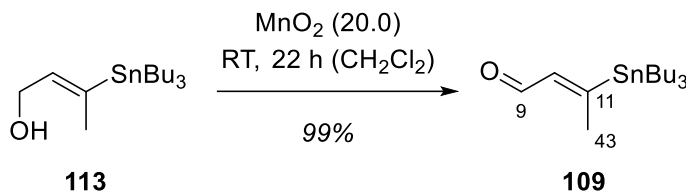
Das synthetisierte heterometallische Dien **105** sollte in einer Bromdesilylierung zu Vinylbromid **112** umgesetzt werden.^[72] Leider konnte jedoch keine Produktbildung, sondern lediglich Zersetzung beobachtet werden (Schema 44). Die Halodesilylierung des Dimethylphenylsilans scheint nicht geeignet zu sein, um das C11-Vinylhalogenid einzuführen. Dies stimmt mit den bereits bei der Umsetzung der C1-C7-Vinylsilane gemachten Erfahrungen überein (Tabelle 2, Tabelle 3).

Daher wurde als Alternative der Synthesepfad zum reaktiveren Vinylstannan **108** eingeschlagen.



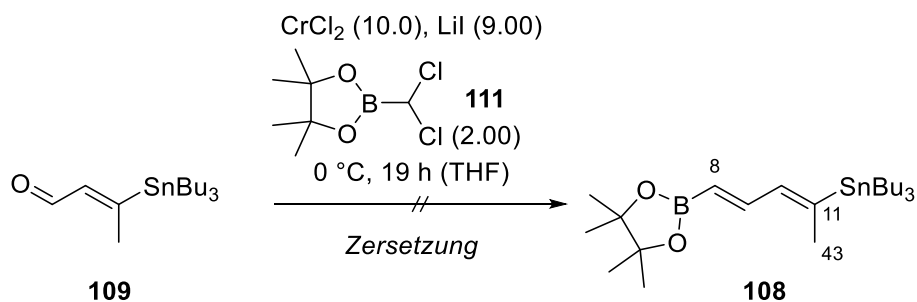
Schema 45. Hydrostannylierung von But-2-in-1-ol (**107**) zu Vinylstannan **113**.^[53d,73]

But-2-in-1-ol (**107**) wurde unter den bereits bei den Versuchen zur Synthese des C1-C7-Vinylstannans **89** eingesetzten Bedingungen (Tabelle 4) umgesetzt.^[53d,73] Die Hydrostannylierung lieferte das Stannan **113** in quantitativer Ausbeute und als einzelnes Diastereomer (Schema 45).



Schema 46. Oxidation von Alkohol **113** zu Aldehyd **109**.^[74]

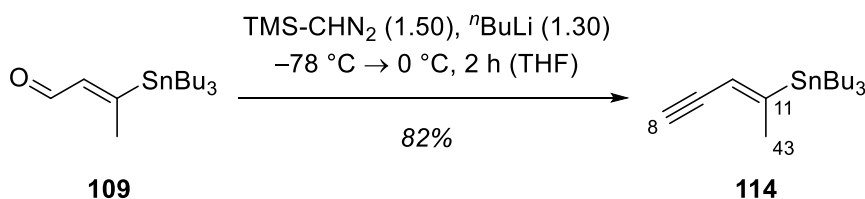
Die Oxidation des Allylalkohols **113** zu Aldehyd **109** wurde analog zur Oxidation des Vinylsilans **110** (Schema 41) durchgeführt und verlief mit nahezu quantitativer Ausbeute.



Schema 47. Versuch zur *Takai*-Olefinierung von Aldehyd **109** mit Borolan **111** zu Dien **108**.^[70-71]

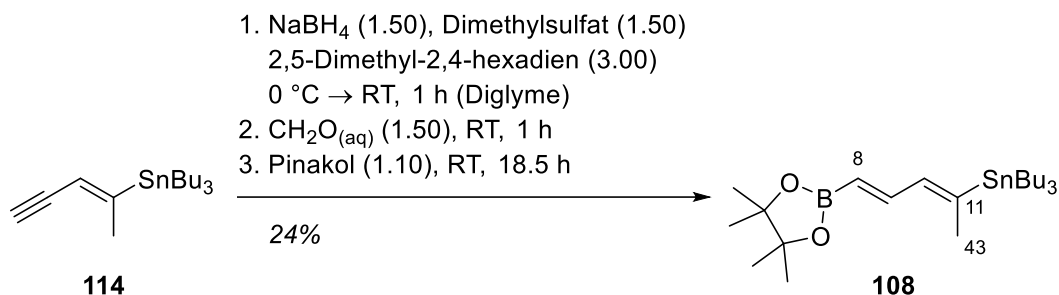
Die Olefinierung wurde analog zur Reaktion des Vinylsilans **106** (Schema 43) durchgeführt, jedoch konnte in diesem Fall kein Produkt erhalten werden (Schema 47).

Als zweistufige Alternative bot sich die Umsetzung des Aldehyds zu einem Alkin gefolgt von dessen Hydroborierung an.



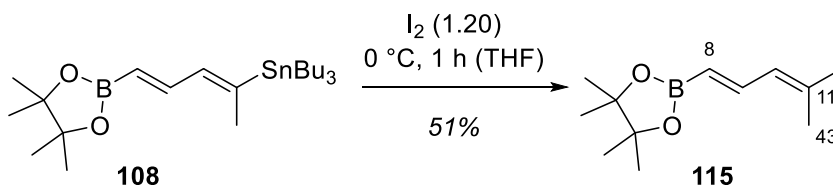
Schema 48. *Colvin*-Reaktion von Aldehyd **109** zu Alkin **114**.^[71,75]

Die literaturbekannte Umsetzung von Aldehyd **109** zu Alkin **114** verläuft über die Addition des deprotonierten TMS-Diazomethans und nachfolgende *Colvin*-Umlagerung.^[71,75] Das flüchtige Alkin **114** wurde mit sehr guter Ausbeute isoliert (Schema 48).



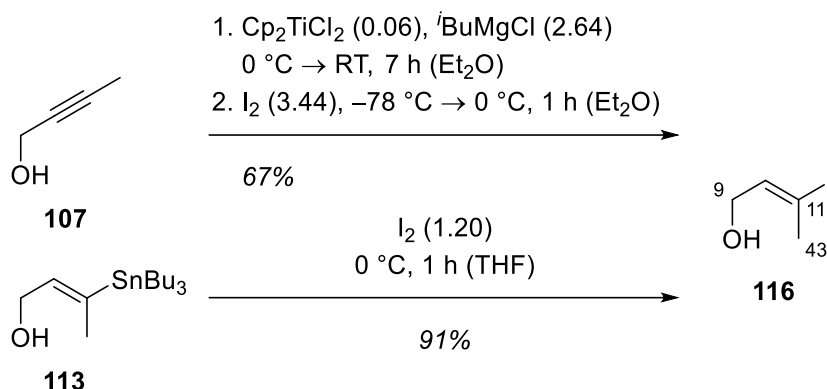
Schema 49. Hydroborierung von Alkin **114** zu Dienylboronat **108**.^[67b,71]

Das Alkin **114** wurde unter literaturbekannten Bedingungen zu dem heterometallischen Dien **108** umgesetzt.^[67b,71] Dieses konnte jedoch nur in geringen und nicht reproduzierbaren Ausbeuten erhalten werden (Schema 49). Die Generierung des *in situ* zur Hydroborierung erzeugten Dialkylborans gelang nicht bei der Verwendung von Boran-Diethylether-Komplex, so dass auf das sehr giftige Dimethylsulfat ausgewichen werden musste. Darüber hinaus zeigte das Produkt ebenfalls Zersetzung bei der Säulenchromatographie, was zusätzlich zur unvollständigen Reaktion zur niedrigen Ausbeute beitrug.



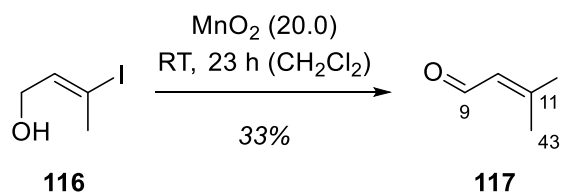
Schema 50. Ioddestannylierung des Stannans **108** zu dem Bor-Iod-Dien **115**.^[67b]

Das instabile Dien **108** wurde in einer Ioddesilylierung mit elementarem Iod umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung, bei der deutliche Zersetzung zu beobachten war, konnte das Bor-Iod-Dien **115** mit moderater Ausbeute isoliert werden (Schema 50). Farblich erkennbar war eine deutliche Verunreinigung mit einer Iod-Spezies, welche scheinbar als Nebenprodukt der Zersetzung entsteht. Trotz mehrmaliger säulenchromatographischer Aufreinigung und Lagerung unter Schutzgas konnte deren Bildung nicht verhindert werden. Dies stellt ein Problem für eine nachfolgende *NHK*-Kupplung dar, da die Verunreinigung in der Reaktion eingesetztes Chrom(II)-chlorid deaktivieren könnte. Alternativ substituierte Diene mit einem C11-Vinylidiodid könnten ähnliche Probleme verursachen. Dennoch sollte ein breiteres Portfolio an Reagenzien aufgebaut werden, um Möglichkeiten zur Optimierung offenzuhalten.



Schema 51. Synthese des Vinyliodids **116** ausgehend von But-2-in-1-ol (**107**) oder Vinylstannan **113**.

Daher wurde das Vinyliodid **116** synthetisiert, wobei zwei literaturbekannte Möglichkeiten getestet wurden. Die Hydromagnesierung von But-2-in-1-ol (**107**) lieferte sauberes und diastereomerenreines Produkt mit einer moderaten Ausbeute von 67% (Schema 51).^[76] Wurde dagegen das Vinylstannan **113** nach der Vorschrift von *T. Judt* in einer Ioddestannylierung umgesetzt, so wurde Vinyliodid **116** in sehr guter Ausbeute, jedoch mit signifikanten Mengen an Tributylzinn-Verbindungen verunreinigt, erhalten.^[43,67b] Aufgrund der höheren Produktreinheit und der besseren Atomökonomie ist die Hydromagnesierung vorzuziehen.



Schema 52. Oxidation des Allylalkohols **116** zu Aldehyd **117**.^[77]

Der Allylalkohol **116** wurde nachfolgend mit Mangan(IV)-oxid zu Aldehyd **117** oxidiert.^[77] Die Reaktion verlief mit ungewöhnlich niedriger Ausbeute, welche vermutlich auf die hohe Volatilität des Produkts und daraus resultierende Verluste bei der Aufarbeitung zurückzuführen ist (Schema 52).

Tabelle 7. Versuche zur *Takai*-Olefinierung der Aldehyde **106**, **109** und **117**.

R¹ = SiMe₂Ph: **106**
 = SnBu₃: **109**
 = I: **117**

R¹ = SiMe₂Ph; R² = I: **118**
 = SnBu₃; R² = I: **119**
 = I; R² = I: **120**
 R² = BPin: **121**

	R ¹	R ²	Rgzn.	LM	Ergebnis
1	SiMe ₂ Ph	I	CrCl ₂ (7.50), CHI ₃ (1.90)	THF/Dioxan	<i>quant., d.r. 50/50</i>
2	SnBu ₃	I	CrCl ₂ (7.50), CHI ₃ (1.90)	THF/Dioxan	<i>Zersetzung</i>
3	I	I	CrCl ₂ (7.50), CHI ₃ (1.90)	THF/Dioxan	<i>Zersetzung</i>
4	I	BPin	111 (2.00), CrCl ₂ (10.0), LiI (9.00)	THF	<i>Zersetzung</i>

Der Vinylsilan-Aldehyd **106** wurde unter den klassischen *Takai*-Bedingungen mit Iodoform umgesetzt, um ein C8-Elektrophil **118** entsprechend der Reaktivität von **103** (Abbildung 12) zu generieren (Tabelle 7).^[78] Die Umsetzung gelang tatsächlich mit quantitativer Ausbeute, jedoch ohne Diastereoselektivität. Diese unselektive Reaktion ist somit leider nicht in der Totalsynthese anwendbar. Ausgehend von dem Vinylstannan-Aldehyd **109** und dem Vinyljodid-Aldehyd **117** konnte unter denselben Reaktionsbedingungen nur Zersetzung des Edukts beobachtet werden. Das Diiodid **120** war nach der Aufarbeitung der Reaktion möglicherweise noch vorhanden, jedoch zeigte sich beim Entfernen des Lösungsmittels starke Iodabscheidung und Zersetzung. Auch die Umsetzung des Vinyljodid-Aldehyds **117** mit dem Borolan **111** lieferte kein Produkt.

Als Ergebnis der Versuche zur *Takai*-Olefinierung ließ sich zum Ersten festhalten, dass diese Umsetzung signifikante Schwierigkeiten bei der selektiven Synthese des gewünschten Diastereomers bereitet. Zweitens sollte ein Ersatz für die instabile Pinakolboran-Gruppe gefunden werden. Des Weiteren war eine Einführung des C11-Vinyljodids auf einer frühen Stufe aufgrund der inhärenten Instabilität nicht wünschenswert. Die Untersuchungen gaben folglich für eine erfolgreiche Synthese eines C8-C11-Linchpins den Rahmen vor, dieses mittels Hydrofunktionalisierung eines Alkins, idealerweise mit einem zusätzlich stabilisierten Boran, herzustellen sowie das Iodid auf einer späten Stufe durch Iodmetallierung einzuführen.

Bei dem in dieser Arbeit benötigten Pentadien-Baustein handelt es sich um ein weit verbreitetes Motiv in vielen Polyketid-Naturstoffen und dessen Einführung als zentrales Linchpin bietet eine elegante Möglichkeit zur konvergenten Planung einer Totalsynthese.^[79] Daher haben sich in der Vergangenheit auch bereits andere Gruppen mit der Synthese geeigneter, stabiler Linchpin-Polyene auseinandergesetzt.

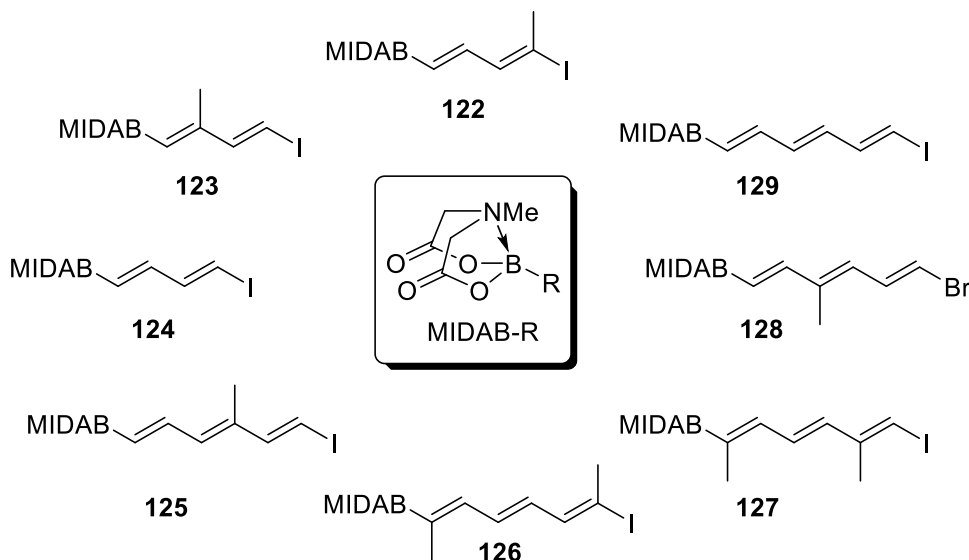
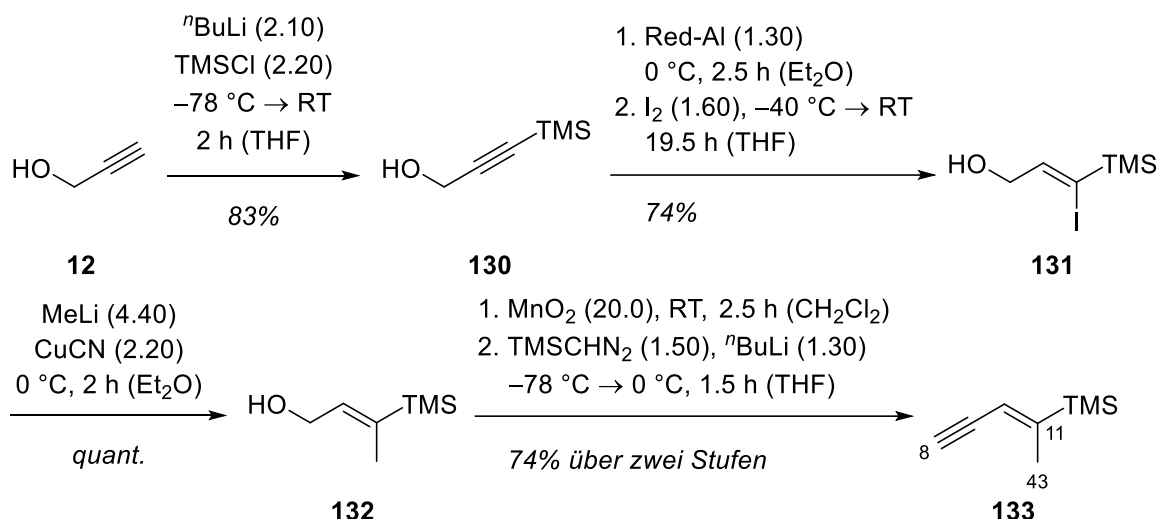


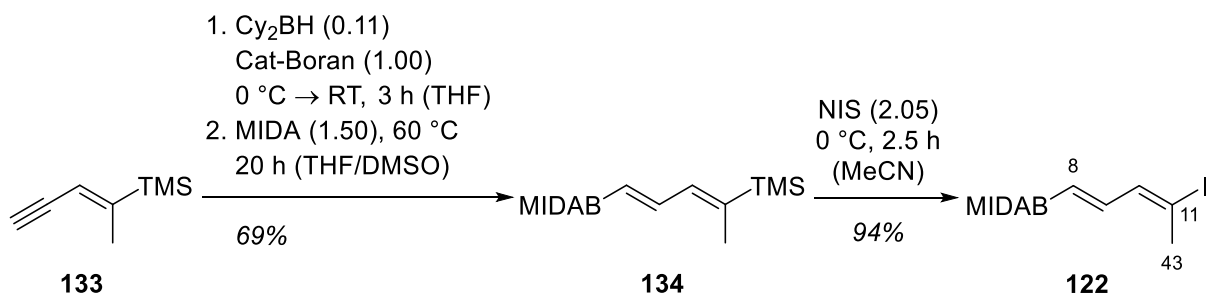
Abbildung 13. Beispiele für MIDA-Boronate aus der Gruppe von *M. D. Burke*.^[45,80]

Die Gruppe von *M. D. Burke* entwickelte die *N*-Methyliminodiaceat (MIDA)-Schutzgruppe für die Synthese luft- und chromatographiestabiler Boronsäurederivate (Abbildung 13).^[80] Die Stabilität wird durch die zusätzliche Koordination des elektronenarmen Boratoms durch das Amin erhöht, da somit der nucleophile Angriff von Hydroxy-Nucleophilen im Verlauf der Hydrolyse unterbunden wird. Diese Methodik wurde anschließend weiterentwickelt und auch bereits in interessanten Naturstoffsynthesen eingesetzt.^[45,81] Es wurden die relevanten Diene **122**, **123** und **124** sowie die Triene **125**, **126**, **127**, **128** und **129** synthetisiert. Die Umsetzung von MIDA-Boronaten in die Pinakol-Boronate unter sehr milden Bedingungen und ohne die Notwendigkeit säulenchromatographischer Aufreinigung erlaubt es außerdem, diese instabilen Verbindungen nur intermediär zu generieren und direkt weiter umzusetzen. Bei dem Dien **122** handelt es sich um einen dem Substitutionsmuster von Dien **59** (Abbildung 12) entsprechenden Baustein, der somit über *NHK*-Addition an C12 sowie Kreuzkupplung mit einem C7-Vinyljodid direkt in der Totalsynthese von (–)-Pulvomycin (**9**) eingesetzt werden könnte. Hierzu musste jedoch zunächst noch die Stabilität des MIDA-Boronats unter den Bedingungen der *NHK*-Reaktion getestet werden, da hierzu noch keine literaturbekannten Arbeiten durchgeführt wurden.



Schema 53. Synthese des C8-C11-Alkyls **133** ausgehend von Propinol (**12**).^[45]

Beginnend von Propinol (**12**) wurde die literaturbekannte Synthese des Diens **122** durchgeführt (Schema 53).^[45] Zunächst wurde die TMS-Gruppe an C11 eingeführt, worauf eine Hydroaluminierung des Alkyls **130** folgte, welches nach einer Ioddealuminierung das Vinyljodid **131** bildete. Die gewünschte Stereoselektivität der Doppelbindung wurde hierbei über eine Chelatisierung des Aluminiums durch den C9-Alkohol erhalten, die nur im Fall einer *trans*-Hydroaluminierung möglich ist. Das Iodid **131** wurde durch Umsetzung mit einem Dimethylcuprat in Butenol **132** überführt. Durch Oxidation mit Mangan(IV)-oxid und direkte Umsetzung des Aldehyds in einer *Colvin*-Reaktion wurde das sehr flüchtige C8-C11-Alkin **133** erhalten. Die Ausbeuten der Reaktionen entsprachen denen der Literatur und waren sehr reproduzierbar. Es konnte keine Bildung eines anderen Diastereomers beobachtet werden.

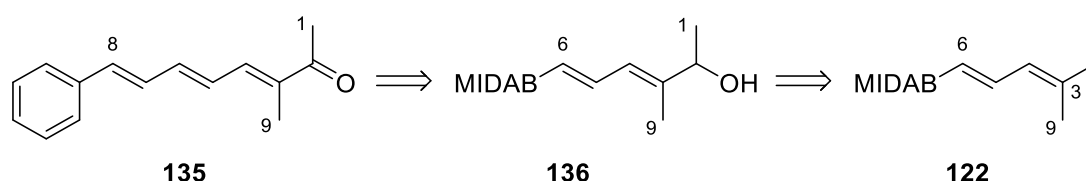


Schema 54. Synthese des C8-C11-Linchpins **122** aus dem Alkin **133**.^[45]

Das Alkin **133** wurde nun in der Hydroborierung eingesetzt, in welcher sich unter katalytischer Mitwirkung von Dicyclohexylboran zunächst das Catecholboronat bildet. Durch dessen Ligandenaustausch mit *N*-Methyliminodiessigsäure bildet sich das kristalline Vinylsilan **134**. Die anschließende Ioddesilylierung zu dem C8-C11-Linchpin **122** verlief problemlos und

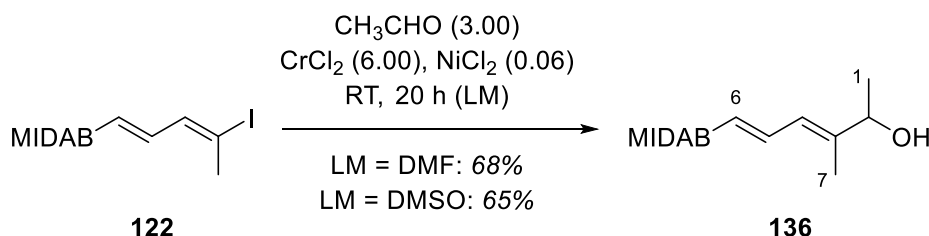
lieferte das Produkt isomerenrein in sehr guter Ausbeute (Schema 54). Das Produkt lag nach der säulenchromatographischen Aufreinigung zunächst noch als rötliches Öl vor, das über mehrere Tage Anzeichen von Zersetzung zeigte. Durch Umkristallisation aus Cyclohexan/Ethylacetat konnte Dien **122** jedoch schließlich als feinkristalliner, nur leicht rosa gefärbter Feststoff erhalten werden, der bei Lagerung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Lichtausschluss über mehrere Monate stabil war.

Um die Kompatibilität des MIDA-Boronats **122** mit den *NHK*-Reaktionsbedingungen zu testen sowie Möglichkeiten der Kreuzkupplung des C8-Boronats zu erproben, sollte eine einfache Naturstoffsynthese von Lignarenon B (**135**) durchgeführt werden.^[82]



Schema 55. Retrosynthese von Lignarenon B (**135**) zu MIDA-Boronat **122**.

Lignarenon B (**135**) lässt sich durch einen Schnitt des Triens zwischen C6 und C7 auf den Dienol **136** sowie ein β -Styrolelektrophil zurückführen. Dienol **136** soll durch *NHK*-Addition des Vinyljodids **122** an Acetaldehyd erzeugt werden (Schema 55).

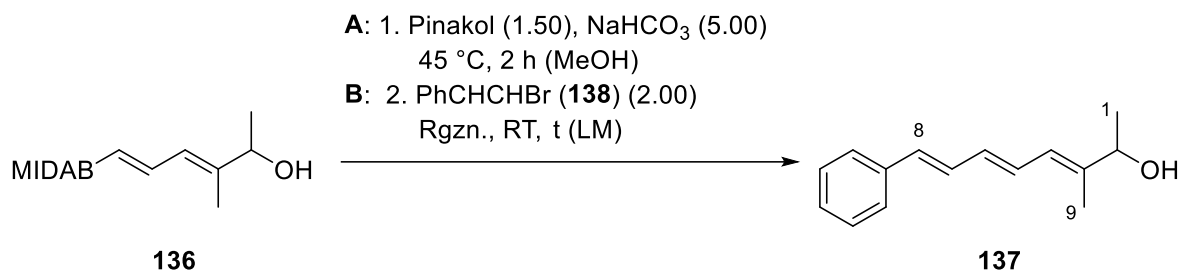


Schema 56. *NHK*-Addition des Vinyljodids **122** an Acetaldehyd zu Dienol **136**.

Das Vinyljodid **122** wurde unter literaturbekannten Bedingungen mit einem Überschuss Acetaldehyd umgesetzt, wobei als Lösungsmittel sowohl *N,N*-Dimethylformamid (DMF) als auch Dimethylsulfoxid (DMSO) zum Einsatz kamen. Das erwartete Dienol **136** konnte in beiden Fällen als kristalliner Feststoff mit guter Ausbeute erhalten werden (Schema 56). Die einfachere Abtrennung von DMF mittels azeotroper Destillation mit Toluol stellt einen Vorteil gegenüber der Reaktionsführung in DMSO dar. Erfreulicherweise zeigte sich während der Reaktion außer Protodemetallierung keine nennenswerte Zersetzung des MIDA-Boronats, so

dass ein Einsatz des C8-C11-Linchpins **122** in der geplanten *NHK*-Addition der Totalsynthese möglich scheint.

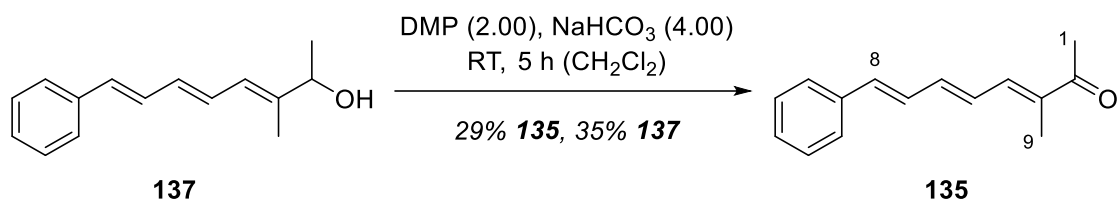
Tabelle 8. Suzuki-Kreuzkupplung von MIDA-Boronat **136** zu Trienol **137**.



Stufen	Rgzn.	t	LM	Ergebnis
1 B	Pd(OAc) ₂ (0.05), SPhos (0.10), K ₃ PO ₄ (7.50)	6 h	Dioxan/H ₂ O	Zersetzung
2 B	Pd(OAc) ₂ (0.05), SPhos (0.10), NaOH (5.00)	21 h	THF/PhMe/H ₂ O	Zersetzung
3 B	Pd(PPh ₃) ₄ (0.20), TIOEt (3.00)	21 h	THF/H ₂ O	Keine Reaktion
4 A + B	XPhos Pd G2 (0.10), Cs ₂ CO ₃ (4.00)	16 h	DMSO	69% 137
5 A + B	Pd(PPh ₃) ₄ (0.20), TIOEt (2.00)	16 h	THF/H ₂ O	71% 137
6 A + B	Pd ₂ dba ₃ · CHCl ₃ (0.13), AsPh ₃ (1.20), Ag ₂ O (5.00)	1.5 h	THF/H ₂ O	84% 137

Es wurde zunächst versucht, die *Suzuki*-Kupplung mit dem nach einer Literaturvorschrift erzeugten (*E*)- β -Bromstyrol (**138**) direkt ausgehend von MIDA-Boronat **136** durchzuführen.^[83] Hierzu wurden Bedingungen adaptiert, die bisher nur für aromatische oder einfach ungesättigte MIDA-Boronate angewendet wurden (Tabelle 8).^[80,81b,84] In den Palladium-katalysierten Reaktionen mit SPhos als Ligand sowie mit Kaliumphosphat oder Natriumhydroxid als basisches Additiv kam es jedoch nur zur Zersetzung des Edukts. Wurden bisher nur für Pinakolboronate erprobte milde Bedingungen mit Thallium(I)-ethoxid als Base angewendet, so wurde kein Umsatz des Edukts beobachtet.^[85] Daher wurde das MIDA-Boronat **136** für die folgenden Experimente zunächst unter den in der Gruppe von *M. D. Burke* entwickelten milden Bedingungen in ein Pinakolboronat überführt, welches ohne chromatographische Aufreinigung in einer zweiten Stufe umgesetzt werden konnte.^[45] Die Umwandlung in das Pinakolboronat verlief zuverlässig mit vollständigem Umsatz und ohne Bildung von Nebenprodukten. Mithilfe des kommerziell erhältlichen XPhos Pd G2-Katalysators konnte die Kupplung mit (*E*)- β -Bromstyrol (**138**) mit einer guten Ausbeute von 69% durchgeführt werden.^[86]

Als nächstes kamen die bereits erfolglos für den direkten Umsatz des MIDA-Boronats **136** erprobten Reaktionsbedingungen mit Thallium(I)-ethoxid als Base zum Einsatz, die hier ebenfalls mit guter Ausbeute Trienol **137** lieferten. Als vermutlich mildestes der getesteten Katalysatorsysteme wurde ein Palladiumkomplex mit Triphenylarsan und Silber(I)-oxid als Base eingesetzt und erzeugte das Produkt **137** mit einer sehr guten Ausbeute von 84%.^[85,87] Die Reaktionsbedingungen 4, 5 und 6 (Tabelle 8) stellen somit alle plausible Möglichkeiten dar, die C11-C12-Verknüpfung in der Totalsynthese von (-)-Pulvomycin (**9**) durchzuführen. Aufgrund der hohen Stabilität der MIDA-Boronate ist eine vorherige Aktivierung zum Pinakolboronat nötig, da die andernfalls nötigen harschen Reaktionsbedingungen mit dem Edukt nicht kompatibel sind.



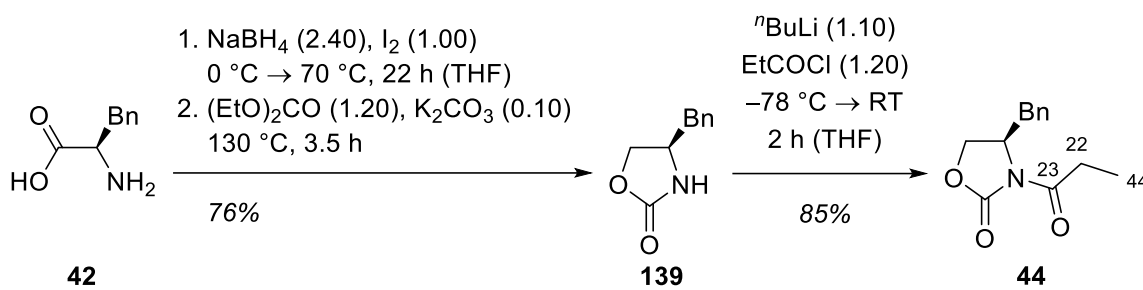
Schema 57. Oxidation von Trienol **137** zu Lignarenon B (**135**).

Um die Synthese abzuschließen wurde der Trienol **137** mit *Dess-Martin*-Periodinan (DMP) zu dem Naturstoff Lignarenon B (**135**) oxidiert, wobei dieser aufgrund unvollständigen Umsatzes der Reaktion und möglicherweise auch inhärenter Instabilität jedoch nur mit geringer Ausbeute erhalten werden konnte (Schema 57). Das Ziel der Synthese wurde mit der Erprobung der Reaktionsbedingungen für die *NHK*-Addition und *Suzuki*-Kreuzkupplung jedoch erreicht.

5.3. Synthese des C12-C23-Triens

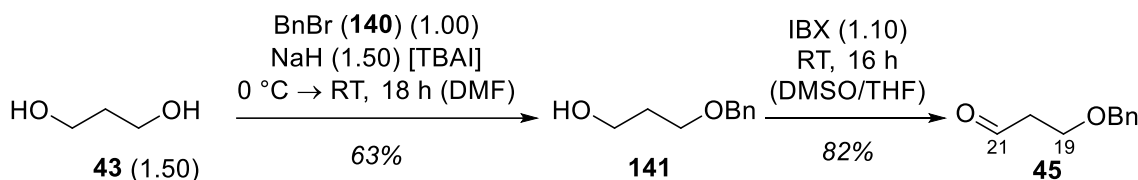
5.3.1. Synthese des C12-C23-Aldehyds

Die Synthese des C12-C23-Triens wurde bereits von *T. Neubauer* und *T. Judt* während ihrer Promotion bearbeitet.^[41b,43] Da jedoch, wie bereits im Kapitel zu bisherigen Studien besprochen, große Probleme bei der selektiven Entfernung der Schutzgruppen auftraten, sollte die Strategie überarbeitet werden. Daher wurden der C21-TBS-Ether durch einen unter milderen Bedingungen entschützbareren TES-Ether sowie der C23-MEM-Ether durch einen mit Reduktionsmitteln abspaltbaren Pivalinsäureester ersetzt. Die ersten Stufen der Syntheseroute blieben jedoch weitgehend identisch und wurden analog zu den bekannten Vorschriften durchgeführt.



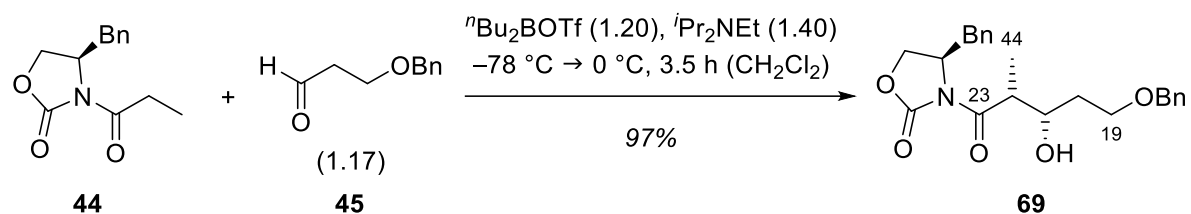
Schema 58. Umwandlung von (*R*)-Phenylalanin (**42**) über Oxazolidinon **139** in Propionimid **44**.^[41b,43]

Zunächst wurde (*R*)-Phenylalanin (**42**) durch Reduktion und Cyclisierung mit Diethylcarbonat in das Oxazolidinon **139** überführt. Dieses wurde durch Deprotonierung und Propionylierung zu dem Propionimid **44** umgesetzt (Schema 58).^[41b,43] Die Reaktionen verliefen mit guter Ausbeute und konnten ohne Probleme im Multigramm-Maßstab durchgeführt werden.



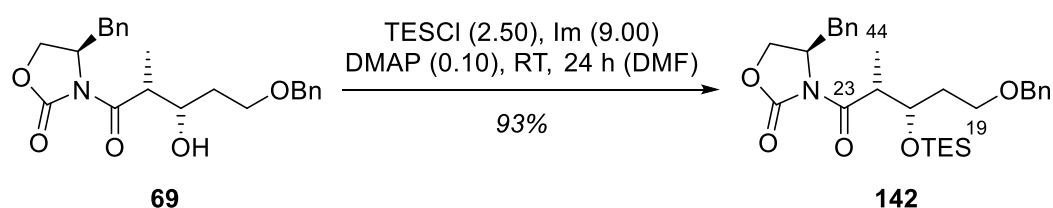
Schema 59. Schützung von 1,3-Propandiol (**43**) als Benzylether **141** und Oxidation zu Aldehyd **45**.^[41b,43]

Die selektive Monoschützung von 1,3-Propandiol (**43**) als Benzylether **141** gefolgt von einer Oxidation mit IBX zu Aldehyd **45** verlief ebenfalls mit den erwarteten guten bis sehr guten Ausbeuten und konnte gut im Multigramm-Maßstab durchgeführt werden (Schema 59).^[41b,43]



Schema 60. Evans-Aldolreaktion von Propionimid **44** mit Aldehyd **45** zu Aldol **69**.^[41b,43]

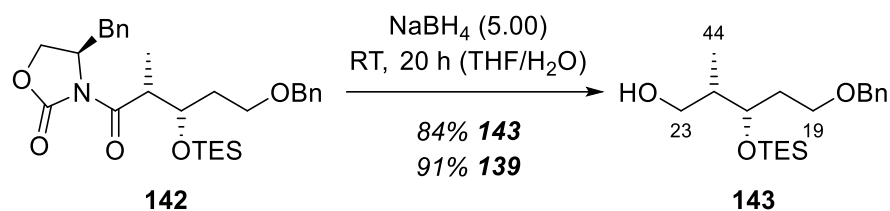
In der Evans-Aldolreaktion zwischen Propionimid **44** und Aldehyd **45** wurde Aldol **69** auch im Multigramm-Maßstab mit nahezu quantitativer Ausbeute und ohne erkennbare Bildung eines unerwünschten Diastereomers erhalten (Schema 60).^[41b,43]



Schema 61. Schützung von Aldol **69** als TES-Ether **142**.^[41b,43]

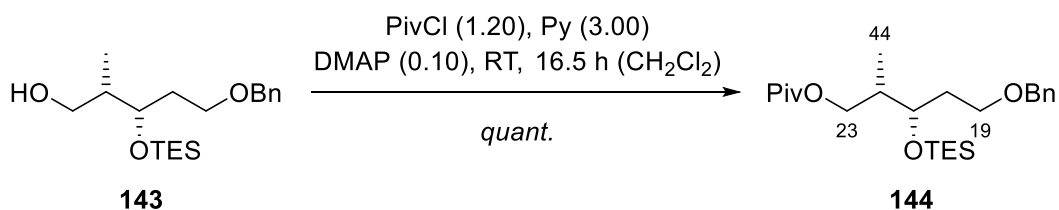
Die erste Abweichung von der bekannten Syntheseroute stellte nun die Einführung der TES-Schutzgruppe statt der bisher verwendeten TBS-Schutzgruppe am C21-Alkohol dar. Diese wurde mit den analogen Bedingungen unter Verwendung von Triethylsilylchlorid durchgeführt und lieferte TES-Ether **142** in nahezu quantitativer Ausbeute (Schema 61).

Als problematisch für die nun folgende reduktive Abspaltung des Evans-Auxiliars stellte sich das bisher verwendete Lithiumborhydrid heraus. Unter den von *T. Neubauer* und *T. Judt* verwendeten Reaktionsbedingungen trat eine signifikante Abspaltung der TES-Schutzgruppe auf, was zu einer vergleichsweise geringen Ausbeute an Alkohol **143** von maximal 58% führte.^[41b,43]



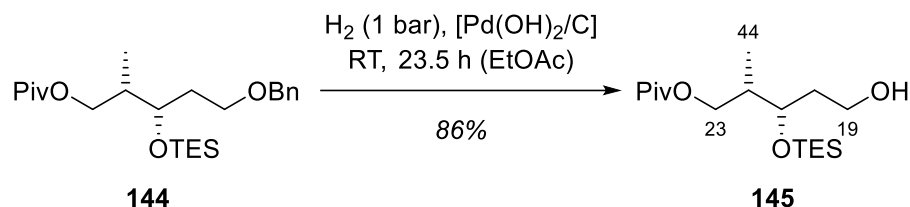
Schema 62. Reduktive Abspaltung des *Evans*-Auxiliars zu Alkohol **143**.^[88]

Während die Verwendung von Lithiumborhydrid die Standardmethode für die reduktive Abspaltung darstellt, ist insbesondere für TES-geschützte Aldole auch die mildere Abspaltung mittels Natriumborhydrid in einem Tetrahydrofuran/Wasser-Gemisch bekannt.^[88] Durch die Verwendung dieser Bedingungen konnte der Alkohol **143** in einer sehr guten Ausbeute von 84% erhalten werden (Schema 62). Darüber hinaus konnte das *Evans*-Auxiliar **139** fast quantitativ reisoliert werden. Dies war bei der Verwendung von Lithiumborhydrid nicht in diesem Ausmaß möglich und verbessert die Atomökonomie der Synthese.



Schema 63. Acylierung von Alkohol **143** zu Pivalat **144**.

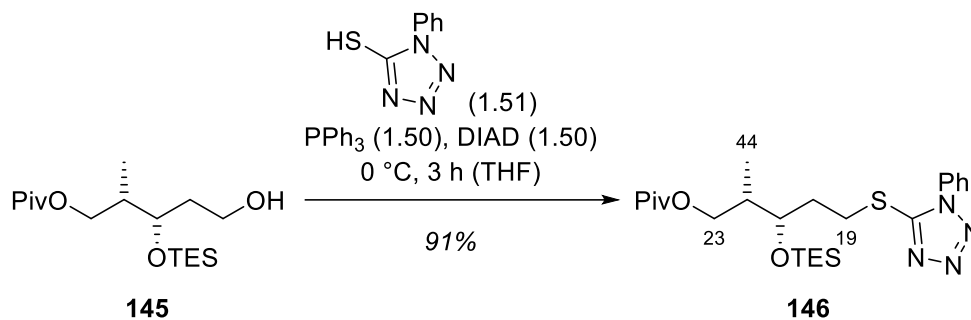
Als Schutzgruppe für den C23-Alkohol wurde die Pivaloyl (Piv)-Schutzgruppe gewählt, da diese Kompatibilität mit den nachfolgenden Reaktionsbedingungen bei gleichzeitiger selektiver Abspaltbarkeit verspricht.^[89] Die Schützung von Alkohol **143** wurde unter literaturbekannten Standardbedingungen durchgeführt und lieferte das Pivalat **144** in quantitativer Ausbeute (Schema 63).



Schema 64. Hydrogenolyse von Benzylether **144** zu Alkohol **145**.^[41b,43]

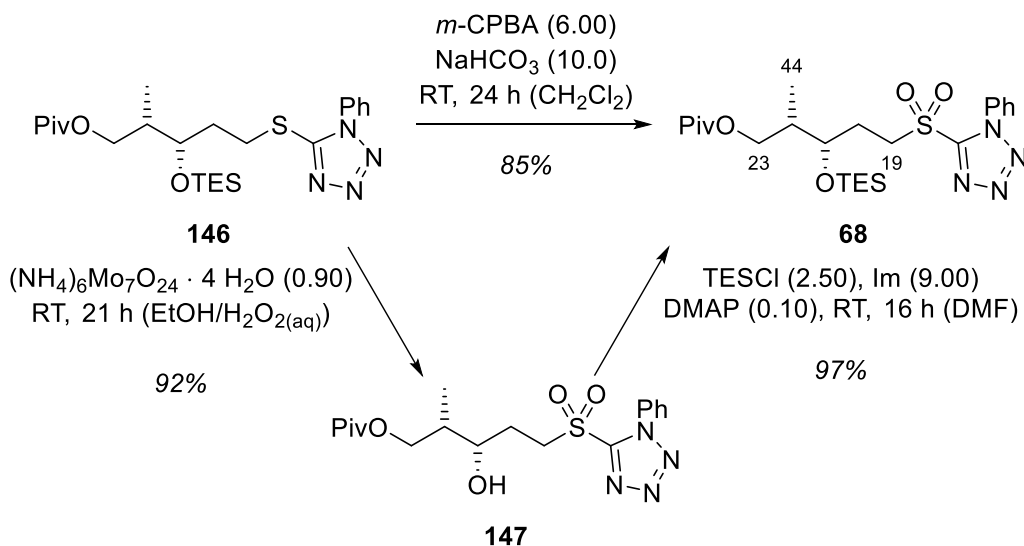
Die hydrogenolytische Spaltung des Benzylethers wurde wieder unter analogen Bedingungen zur Synthese von *T. Neubauer* und *T. Judt* durchgeführt.^[41b,43] Der Alkohol **145** konnte mit

einer sehr guten Ausbeute von 86% erhalten werden (Schema 64). Dieses Ergebnis war bei langen Reaktionszeiten von mehr als 16 Stunden jedoch nicht zuverlässig reproduzierbar. Als Nebenreaktion trat dann auch eine hydrogenolytische Abspaltung des TES-Ethers auf, was eine signifikante Verringerung der Ausbeute zur Folge hatte. Die Hydrogenolyse insbesondere von primären TES-Ethern ist literaturbekannt und fand auch bereits synthetische Anwendung.^[60] Um diese zu unterdrücken sind kürzere Reaktionszeiten von bis zu acht Stunden generell zu bevorzugen. Obwohl in diesen Fällen teilweise noch Edukt reisoliert werden konnte, verbesserten sich die Massenbilanz sowie die Reproduzierbarkeit der Reaktion deutlich.



Schema 65. Mitsunobu-Substitution an Alkohol **145** zu Thioether **146**.^[41b,43]

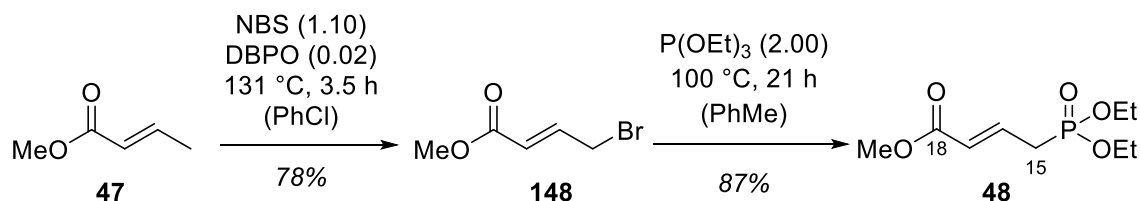
Die Mitsunobu-Substitution der C19-Hydroxygruppe in Alkohol **145** wurde wieder nach bereits bekannter Vorschrift durchgeführt.^[41b,43] Die Reaktion verlief mit einer ausgezeichneten Ausbeute von 91% zu Thioether **146** (Schema 65).



Schema 66. Ein- und zweistufige Umsetzung des Thioethers **146** zu Sulfon **68**.^[41b,43,90]

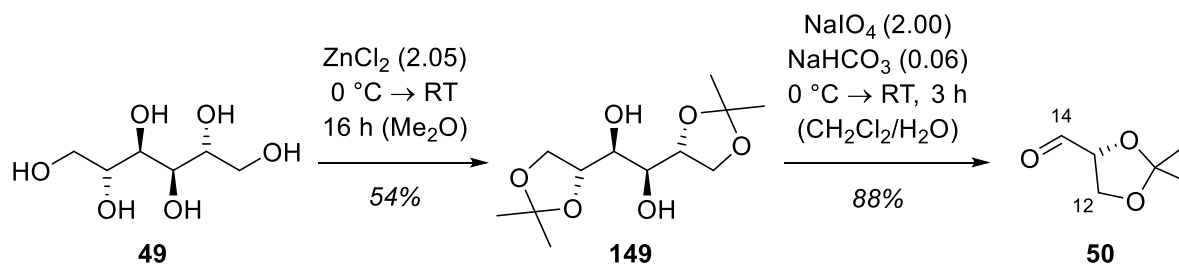
Als problematisch stellte sich die nachfolgende Oxidation des Thioethers zum Sulfon **68** unter den von *T. Neubauer* und *T. Judt* angewendeten Bedingungen heraus.^[41b,43] Unter dem Einfluss von Wasserstoffperoxid und Ammoniummolybdat wurde neben der Oxidation des Thioethers auch die TES-Schutzgruppe quantitativ abgespalten und Alkohol **147** erhalten. Dieser lässt sich zwar erneut zu TES-Ether **68** mit einer Ausbeute von 89% über zwei Stufen schützen, jedoch verursacht dies unnötigen Aufwand und verschlechtert die Atomökonomie deutlich. Als Alternative wurde die ebenfalls literaturbekannte Oxidation mit *meta*-Chlorperbenzoesäure getestet, die das Sulfon **68** in nur einer Stufe mit einer ebenfalls sehr guten Ausbeute von 85% ergab (Schema 66).^[90] Das C19-C23-Fragment **68** konnte somit wie geplant fertiggestellt werden, um mit dem aus den Synthesen von *T. Neubauer* und *T. Judt* bekannten Aldehyd **51** in einer *Julia-Kocienski*-Olefinierung umgesetzt zu werden.

Der Aldehyd **51** wurde weitestgehend nach der literaturbekannten Sequenz von *T. Judt* hergestellt, wobei kleinere Optimierungen vorgenommen wurden.^[43]



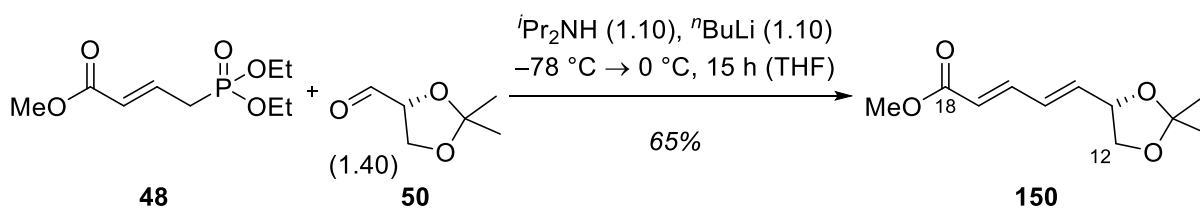
Schema 67. Zweistufige Umsetzung von (*E*)-Crotonsäuremethylester (**47**) zu Phosphonat **48**.^[41b,43]

Die Synthese des Phosphonats **48** erfolgte in zwei Stufen aus dem (*E*)-Crotonsäuremethylester (**47**), der zunächst in einer *Wohl-Ziegler*-Bromierung umgesetzt wurde. Da eine portionsweise Zugabe des Dibenzoylperoxids (DBPO) in großem Maßstab schwierig zu handhaben war und die Reaktion leicht außer Kontrolle geraten konnte, wurde der Initiator stattdessen als Lösung in Chlorbenzol über mehrere Stunden zugetropft. Somit trat nur eine geringe Schaumbildung auf und die Reaktion war einfacher zu kontrollieren und zu skalieren. Die *Michaelis-Arbuzov*-Reaktion mit Triethylphosphit verlief unter den bekannten Reaktionsbedingungen mit sehr guter Ausbeute (Schema 67).



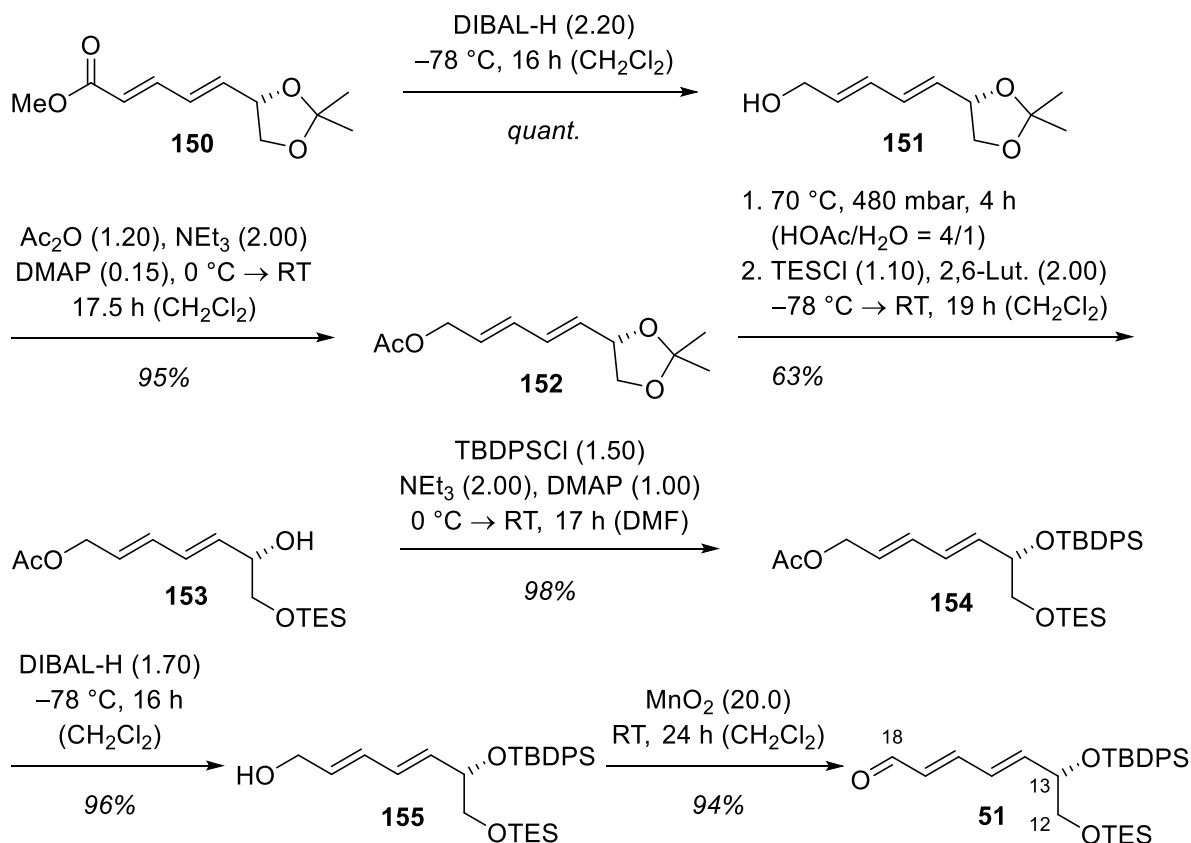
Schema 68. Zweistufige Umsetzung von D-Mannitol (**49**) zu Aldehyd **50**.^[41b,43]

Schwierigkeiten traten ebenfalls bei der Umsetzung von D-Mannitol (**49**) zu dessen Diacetonid **149** auf. Weder nach den Vorschriften von *T. Neubauer* noch nach der Vorschrift von *T. Judt* konnte der Diol **149** in akzeptabler Ausbeute und insbesondere Reinheit erhalten werden.^[41b,43] Während die Umsetzung mit 2-Methoxypropen kein Produkt lieferte, ergab die Reaktion mit 2,2-Dimethoxypropan lediglich ein Gemisch mehrerer Regioisomere, aus dem das gewünschte Produkt auch durch Umkristallisation nicht isoliert werden konnte. Eine Alternative stellte die Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen Zinkchlorid in Aceton als Lösungsmittel und Reaktant dar. Aus diesem Reaktionsgemisch konnte der Diol **149** nach Umkristallisation mit 54% Ausbeute ohne nennenswerte Verunreinigung durch Regioisomere isoliert werden (Schema 68). Die Diolsplaltung mittels Natriumperiodat verlief zunächst mit geringen und stark schwankenden Ausbeuten. Als essenziell für akzeptablen Umsatz stellte sich die Rührerdrehzahl heraus, die hoch genug sein musste, um die Reagenzien fein zu suspendieren. Die Verwendung eines KPG-Rührers wirkte sich ebenfalls positiv aus. Eine Destillation des Aldehyds **50** war zwar möglich, brachte jedoch keine Verbesserung in der nachfolgenden Reaktion.



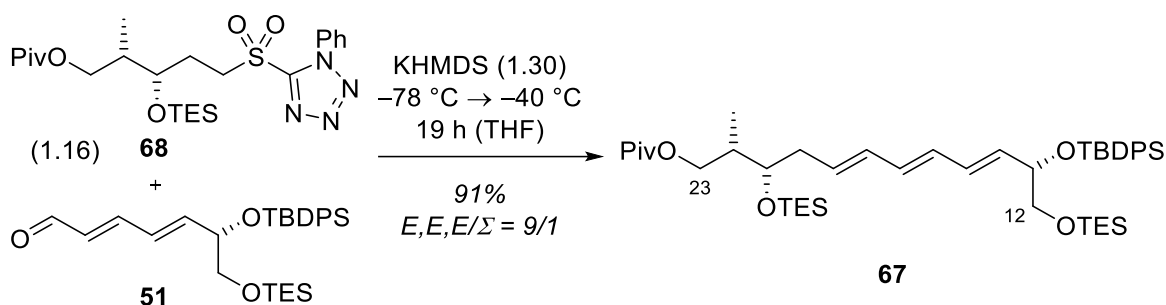
Schema 69. Horner-Wadsworth-Emmons-Olefinierung von Phosphonat **48** und Aldehyd **50** zu Dien **150**.^[41b,43]

Die *Horner-Wadsworth-Emmons* (HWE)-Olefinierung von Phosphonat **48** und Aldehyd **50** verlief mit moderater Ausbeute zu Dien **150** (Schema 69).^[41b,43] Die Ausbeute konnte im Vergleich zu vorigen Arbeiten durch leichte Erhöhung der Äquivalente an Base und Aldehyd etwas verbessert werden. Vermutlich ist die Stabilität des Aldehyds unter den Reaktionsbedingungen limitierend für die erreichbare Ausbeute.



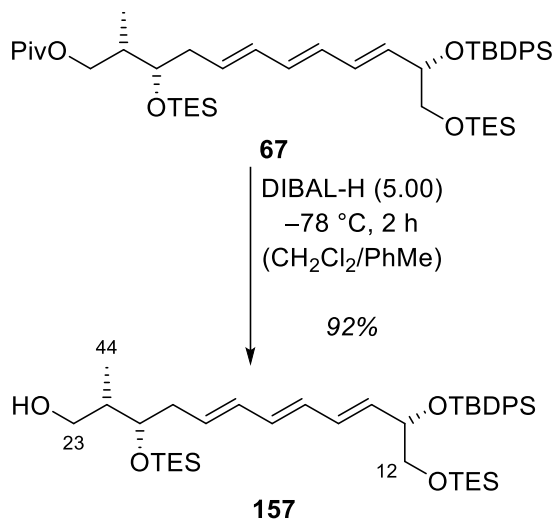
Schema 70. Bekannte Synthese über sieben Stufen ausgehend von Methyl ester **150** zu Aldehyd **51**.^[41b,43]

Ausgehend von Methyl ester **150** wurde die Synthese auf bereits von *T. Neubauer* und *T. Judt* bekannten Weg fortgeführt. Der Ester **150** wurde mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid zum Alkohol **151** reduziert und dieser mit Essigsäureanhydrid zu Acetat **152** verestert. Die Entfernung der Acetonid-Schutzgruppe des C12-C13-Diols verlief quantitativ, woraufhin der Diol **156** direkt selektiv am primären C12-Alkohol zu TES-Ether **153** geschützt wurde. Die moderate Ausbeute lässt sich auf die kaum vermeidbare Bildung von doppelt silyliertem Produkt zurückführen. Dieses konnte in verunreinigter Form abgetrennt und späteren Ansätzen der Acetonid-Entfernung von **152** zugefügt werden. Da hierbei auch die TES-Ether unter Freisetzung von Diol **156** gespalten werden, konnte somit die Massenbilanz verbessert werden. Der Alkohol **153** wurde am C13-Alkohol als TBDPS-Ether **154** geschützt und anschließend das Acetat reaktiv mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid zu Dienol **155** gespalten. Dieser konnte unter milden Bedingungen zu Dienal **51** oxidiert werden (Schema 70). Die Ausbeuten der siebenstufigen Synthese waren durchgehend sehr gut und lagen in demselben Bereich, wie in der Arbeit von *T. Judt* angegeben.^[43]



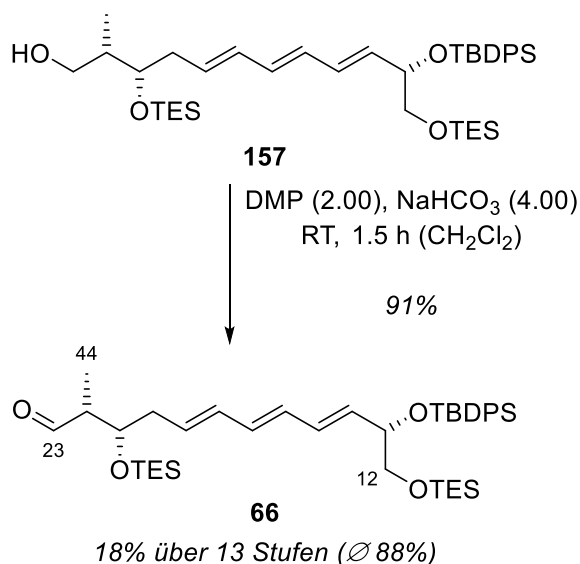
Schema 71. Julia-Kocienski-Olefinierung von Sulfon **68** und Aldehyd **51** zu Trien **67**.^[41b,43]

Die Julia-Kocienski-Olefinierung von Sulfon **68** und Aldehyd **51** wurde unter Bedingungen analog zur Arbeit von *T. Judt* durchgeführt.^[43] Die Äquivalente an Base wurden jedoch leicht erhöht, da bei äquimolarer Verwendung zum Sulfon **68** dessen unvollständiger Umsatz in der Reaktion festgestellt wurde. Dadurch konnte eine ausgezeichnete Ausbeute von 91% an Trien **67** erhalten werden (Schema 71). Anhand der NMR-Spektren konnte ein Verhältnis des erwünschten (*E,E,E*)-Isomers zur Summe der anderen Isomere (*E,E,E*/ Σ) von 9/1 festgestellt werden. Die teilweise Abtrennung des reinen Triens **67** war durch eine zusätzliche Säulenchromatographie mit Pentan/Chloroform = 1/1 als Elutionsmittel möglich, wobei jedoch immer auch eine Mischfraktion erhalten wurde.



Schema 72. Reduktive Spaltung des Esters in Pivalat **67** zu Alkohol **157**.^[89]

Die Entfernung der Pivaloyl-Schutzgruppe am C23-Alkohol wurde unter von *E. M. Carreira et al.* etablierten Bedingungen in einem Gemisch aus Dichlormethan und Toluol durchgeführt.^[89] Durch die Verwendung des unpolaren Lösungsmittels war keine Nebenreaktion der TES-Ether zu erwarten, so dass der primäre Alkohol **157** in einer ausgezeichneten Ausbeute von 92% isoliert werden konnte (Schema 72).

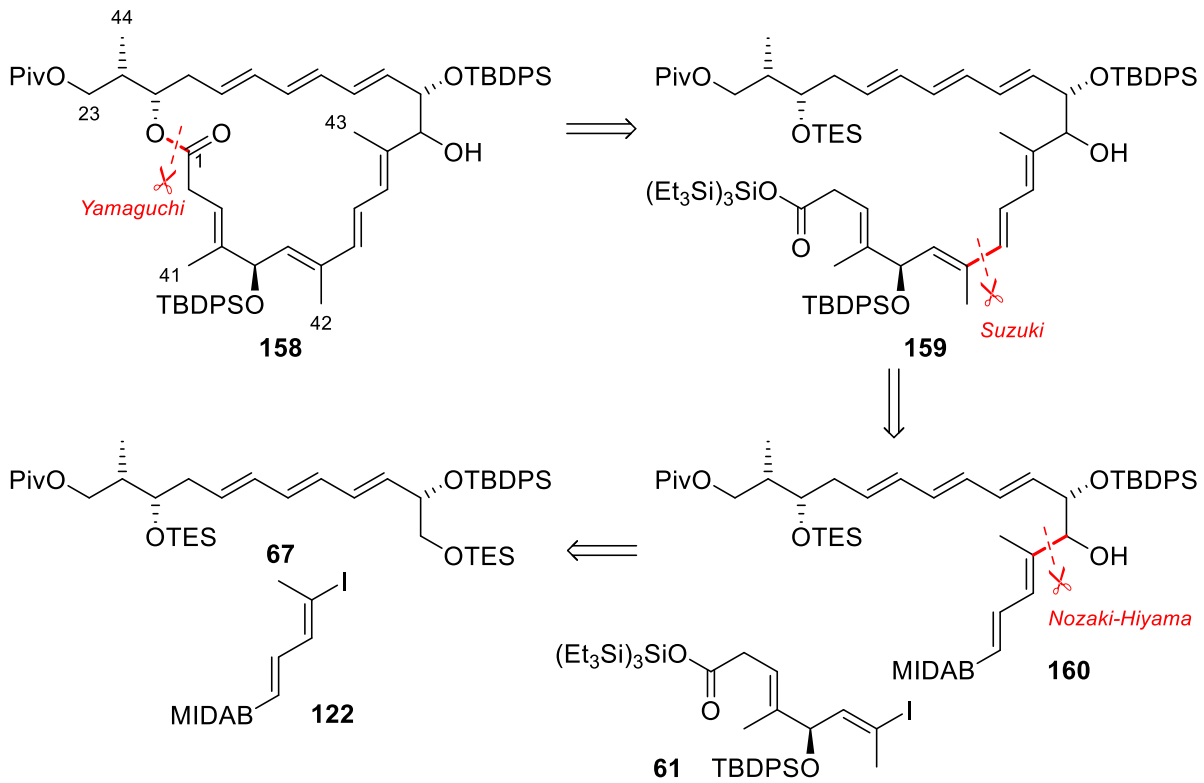


Schema 73. Oxidation des primären Alkohols **157** zu C12-C23-Aldehyd **66**.

Die Oxidation des primären Alkohols **157** musste unter Bedingungen stattfinden, die von den TES-Ethern toleriert werden, weshalb eine IBX- oder *Swern*-Oxidation nicht zur Auswahl standen. Daher wurde die Oxidation mit *Dess-Martin*-Periodinan durchgeführt, wobei zunächst Pyridin als Puffer für die entstehende Essigsäure zum Einsatz kam.^[91] Die Reaktion verlief unter diesen Bedingungen mit einer sehr guten Ausbeute von bis zu 83% an Aldehyd **66**, jedoch war die säulenchromatographische Aufreinigung aufgrund der schwierigen Abtrennung des Pyridins aufwändig. Eine Lösung für dieses Problem bot die Anwendung von festem Natriumhydrogencarbonat als milde, heterogene und einfach abtrennbare Base.^[92] Neben der besseren Aufreinigung konnte auf diesem Weg auch die Ausbeute an Aldehyd **66** auf 91% erhöht werden (Schema 73). Der C12-C23-Aldehyd **66**, der als Reaktionspartner in der Aldolreaktion mit dem C24-C40-Fragment zum Einsatz kommen soll, konnte mit einer Gesamtausbeute von 18% über die längste lineare Sequenz von 13 Stufen (Ø 88%) synthetisiert werden.

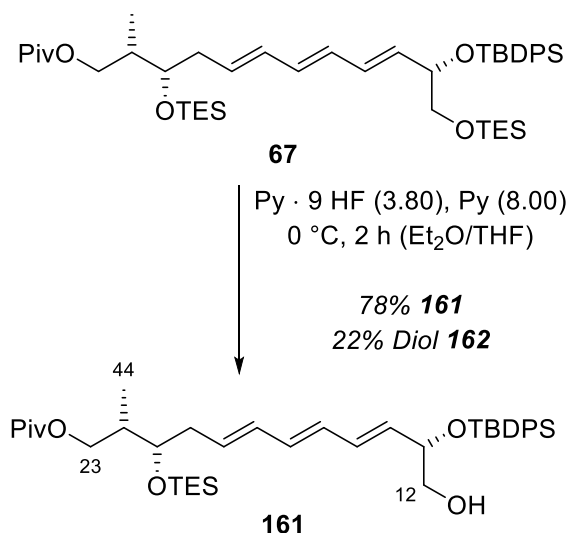
5.3.2. Synthese des C1-C23-Macrolactons

Ausgehend von C1-C7-Supersilylester **61**, C8-C11-Linchpin **122** und C12-C23-Trien **67** sollten nun zunächst die für den Aufbau des östlichen Macrocyclus geplanten Reaktionen getestet und für die Synthese des C1-C23-Macrolactons **158** angewendet werden.



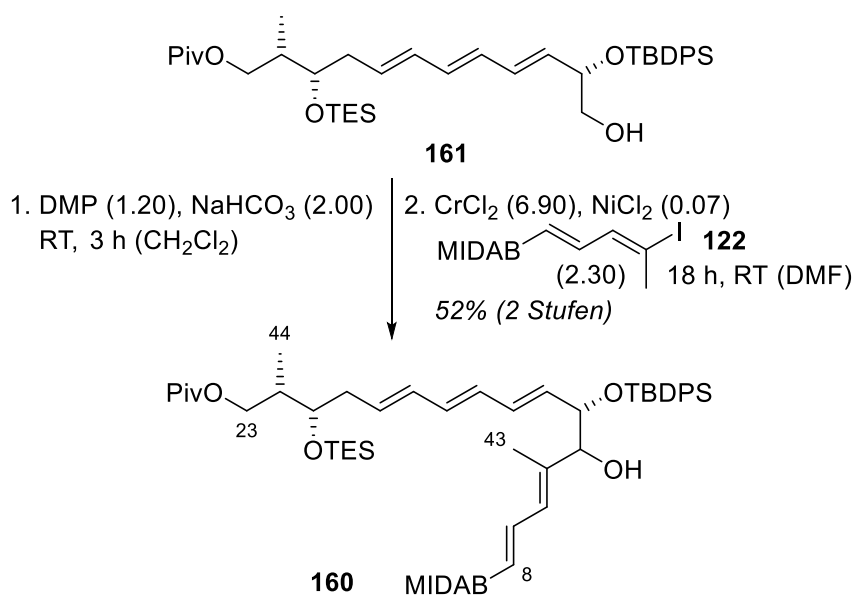
Schema 74. Retrosynthese des Macrolactons **158** zu Supersilylester **61**, Linchpin **122** und Trien **67**.

Die Macrolactonisierung zwischen der C1-Carbonsäure und dem C21-Alkohol zu dem Macrolacton **158** war als finaler Schritt geplant, so dass von dem C1-C23-Supersilylester **159** ausgegangen werden konnte. Dieser sollte mittels *Suzuki*-Kreuzkupplung zwischen dem C7-Vinyliodid **61** und dem C8-Boronat **160** hergestellt werden. Die C11–C12-Bindung sollte mittels *NHK*-Reaktion aufgebaut werden, was eine Rückführung auf das Trien **67** und Linchpin **122** erlaubt (Schema 74).



Schema 75. Selektive Entschützung des Triens **67** zu dem primären Alkohol **161**.

Um den geeigneten Vorläufer für die *NHK*-Addition zu erhalten, musste der primäre TES-Ether des Triens **67** selektiv gespalten werden. Die Reaktion wurde zunächst im kleinen Maßstab mit einer überstöchiometrischen Menge an Pyridinium-*para*-Toluolsulfonat (PPTS) in Dichlormethan/Methanol bei -20 °C durchgeführt, wobei der Alkohol **161** mit einer guten Ausbeute von 78% isoliert werden konnte.^[93] Die Reproduzierbarkeit dieses Ergebnisses litt jedoch beim Skalieren auf größere Maßstäbe, in denen nur deutlich geringere Ausbeuten erhalten wurden. Als Alternative wurde die Entschützung mittels HF/Pyridin getestet. Während bei der Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel eine signifikante Überreaktion zu Diol **162** festgestellt wurde, führte die Reaktion in einem Diethylether/Tetrahydrofuran-Gemisch zu einem wesentlich besseren Verhältnis von Produkt **161** zu Diol **162** (Schema 75). Unter diesen milderen Bedingungen wurde ebenfalls eine ausgezeichnete Massenbilanz erhalten. Diol **162** kann unter den Standardbedingungen der TES-Schützung wieder in Trien **67** überführt werden.

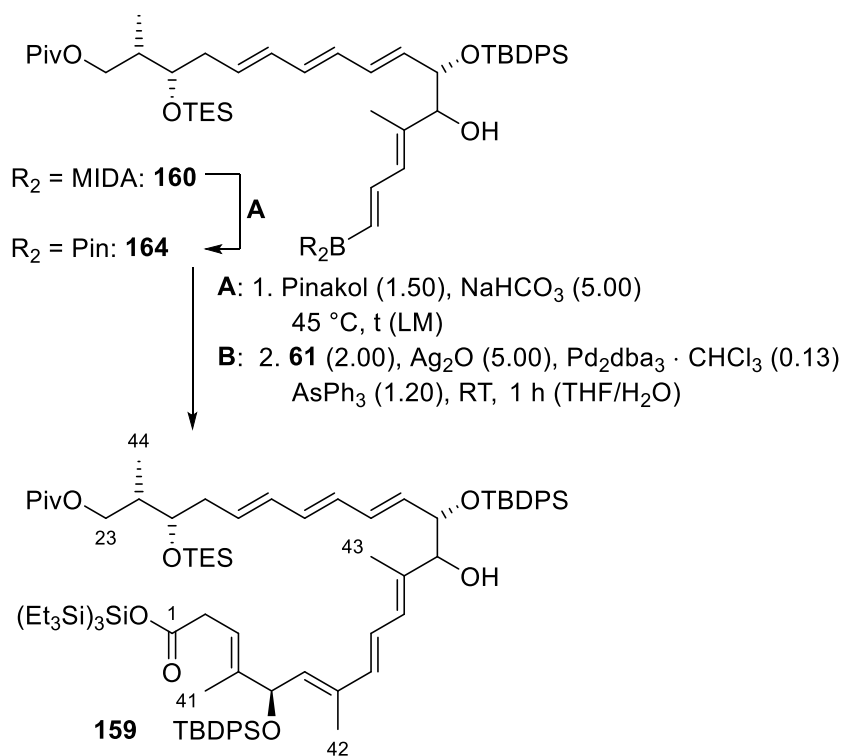


Schema 76. DMP-Oxidation von Alkohol **161** gefolgt von *NHK*-Addition zu Boronat **160**.

Die Oxidation des primären C12-Alkohols **161** wurde analog zur Oxidation des C23-Alkohols **157** (Schema 73) durchgeführt und verlief ohne die Bildung erkennbarer Mengen an Nebenprodukten zu Aldehyd **163**. Der Aldehyd **163** erwies sich als instabil gegenüber einer säulenchromatographischen Aufreinigung, so dass die Verunreinigungen durch mehrmaliges Waschen der Reaktionslösung mit Natriumhydrogencarbonat- und Natriumthiosulfat-Lösung so vollständig wie möglich entfernt wurden. Dieses Rohprodukt wurde nun unter den in der Synthese von Lignarenon B getesteten Bedingungen (Schema 56) mit einem Überschuss von Dienyliodid **122** in der *NHK*-Addition zu Boronat **160** umgesetzt (Schema 76). Die Reaktion verlief mit einer moderaten Ausbeute von 52% über zwei Stufen. Weitere Variationen der Äquivalente von Chrom(II)-chlorid, Nickel(II)-chlorid und Dienyliodid **122** brachten keine Verbesserung der Ausbeute. Vermutlich ist die unter den Reaktionsbedingungen eintretende Zersetzung aufgrund der bereits angesprochenen Instabilität des C12-Aldehyds **163** limitierend für die erreichbare Ausbeute.

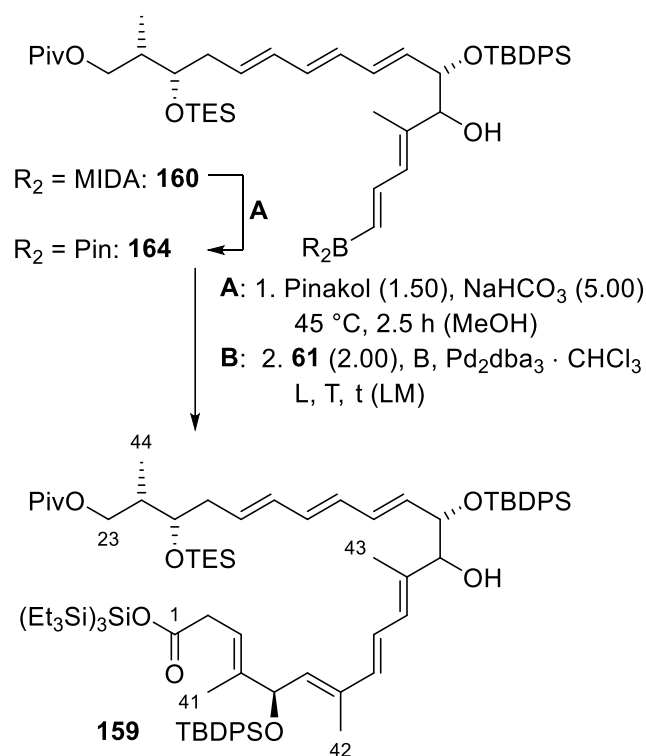
Die weitere Umsetzung des MIDA-Boronats **160** erfolgte zunächst über die Umsetzung zu Pinakolboronat **164**, welches unter den bereits in der Synthese von Lignarenon B getesteten Bedingungen umgesetzt wurde (Tabelle 8). Die Verwendung von XPhos Pd G2 als Katalysator ergab nur Spuren des gewünschten Produkts **159**. Aus der Reaktion mit Thallium(I)-ethanolat als Base konnten weniger als 25% verunreinigtes Trien **159** erhalten werden. Die nachfolgende Tabelle 9 zeigt das Ergebnis der bereits getesteten Bedingungen (Tabelle 8, Eintrag 6) sowie Versuche zur Optimierung der Ausbeute über den Ligandentausch des Boronats.

Tabelle 9. Versuche zum Ligandenaustausch des MIDA-Boronats **160** zu Pinakolboronat **164** gefolgt von einer *Suzuki*-Kreuzkupplung zu Trienol **159**.



	t	LM	Ergebnis
1	2.5 h	MeOH	50% über zwei Stufen
2	6 h	EtOH	30% über zwei Stufen
3	6 h	<i>n</i> PrOH	33% über zwei Stufen
4	6 h	<i>i</i> PrOH	26% über zwei Stufen

Die Bildung des Pinakolboronats **164** mit Methanol als Lösungsmittel gefolgt von der *Suzuki*-Kreuzkupplung mit zwei Äquivalenten Vinyljodid **61** ergaben Trienol **159** mit einer akzeptablen Ausbeute von 50% (Tabelle 9, Eintrag 1).^[87] Es wurde versucht, über die Verringerung der Polarität des Lösungsmittels durch Verwendung längerkettigerer Alkohole mögliche Nebenreaktionen der Schutzgruppen zu unterdrücken. Jedoch konnten nach, aufgrund des langsameren Umsatzes, deutlich längerer Reaktionszeit nur geringere Ausbeuten des Produkts der *Suzuki*-Kupplung isoliert werden (Tabelle 9, Einträge 2-4). Die Bildung des Pinakolboronats **164** stellt also vermutlich keinen geeigneten Ansatzpunkt zur Verbesserung der Reaktion dar.

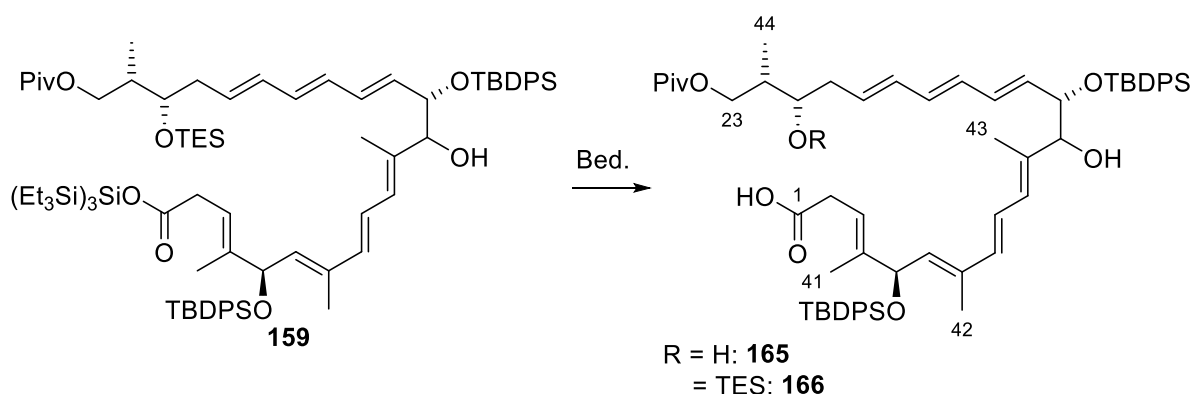
Tabelle 10. Versuche zur *Suzuki*-Kreuzkupplung des Pinakolboronats **164** zu Trienol **159** (grau: Variationen).

	B	$\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$	L	T	t	LM	c	Ergebnis
1	Ag_2O (5.00)	(0.13)	AsPh_3 (1.20)	RT	1 h	THF/ H_2O 10/1	14 mmol/L	50%
2	Ag_2O (5.00)	(0.13)	AsPh_3 (1.20)	RT	1 h	THF/ H_2O 10/1	5 mmol/L	< 53%
3	Ag_2O (5.00)	(0.13)	AsPh_3 (1.20)	$0\text{ }^\circ\text{C}$	1.5 h	THF/ H_2O 10/1	14 mmol/L	25%
4	Ag_2O (5.00)	(0.26)	AsPh_3 (2.40)	RT	1 h	THF/ H_2O 10/1	14 mmol/L	42%
5	Ag_2O (5.00)	(0.13)	PFu_3 (1.20)	$0\text{ }^\circ\text{C}$	1.5 h	THF/ H_2O 10/1	14 mmol/L	33%
6	Ag_2O (2.50)	(0.13)	AsPh_3 (1.20)	RT	1 h	THF/ H_2O 10/1	14 mmol/L	45%
7	Ag_2CO_3 (5.00)	(0.13)	AsPh_3 (1.20)	RT	1.5 h	THF/ H_2O 10/1	14 mmol/L	42%
8	Ag_2CO_3 (5.00)	(0.13)	AsPh_3 (1.20)	$0\text{ }^\circ\text{C}$	1.5 h	THF/ H_2O 10/1	14 mmol/L	26%
9	Ag_3PO_4 (3.00)	(0.13)	AsPh_3 (1.20)	RT	1.5 h	THF/ H_2O 10/1	14 mmol/L	29%
10	Ag_3PO_4 (3.00) + K_3PO_4 (5.00)	(0.13)	AsPh_3 (1.20)	RT	1.5 h	THF/ H_2O 10/1	14 mmol/L	18%
11	AgF (5.00)	(0.13)	AsPh_3 (1.20)	RT	1.5 h	THF/ H_2O 10/1	14 mmol/L	8%
12	Ag_2O (5.00)	(0.13)	AsPh_3 (1.20)	RT	1.5 h	THF/ H_2O 1/5	14 mmol/L	24%

13	Ag ₂ O (5.00)	(0.13)	AsPh ₃ (1.20)	RT	4 h	THF/MeOH 10/1	14 mmol/L	0%
14	Ag ₂ O (5.00)	(0.13)	AsPh ₃ (1.20)	RT	1.5 h	Dioxan/H ₂ O 10/1	14 mmol/L	< 5%
15	Ag ₂ O (5.00)	(0.13)	AsPh ₃ (1.20)	RT	1.5 h	Et ₂ O/H ₂ O 10/1	14 mmol/L	17%
16	Ag ₂ O (5.00)	(0.13)	AsPh ₃ (1.20)	RT	1.5 h	MeCN/H ₂ O 10/1	14 mmol/L	0%

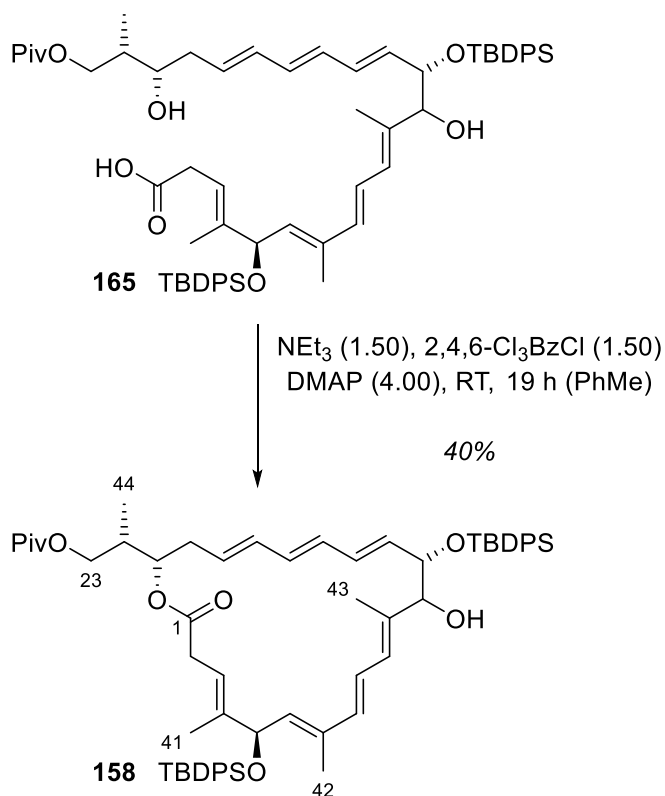
Daher wurde versucht, die Ausbeute an Trienol **159** durch Variation der Reaktionsbedingungen der *Suzuki*-Kupplung zu optimieren. Eine Verringerung der Konzentration ergab keine nennenswerte Verbesserung (Tabelle, 10, Eintrag 2). Die Durchführung bei 0 °C führte zu einer Halbierung der Ausbeute (Tabelle 10, Eintrag 3). Eine Erhöhung der Katalysatorbeladung führte ebenfalls zu keiner Erhöhung der Ausbeute (Tabelle 10, Eintrag 4). Wurden der zugesetzte Ligand oder die zugesetzte Base variiert, konnte ebenfalls in keinem Fall ein besseres Ergebnis erzielt werden (Tabelle 10, Einträge 5-11). Durch Veränderung des Verhältnisses oder der Bestandteile des Lösungsmittelgemisches konnten nur geringere Ausbeuten erhalten werden (Tabelle 10, Einträge 12-16). Da bei keiner der insgesamt 18 Variationen (Tabellen 9-10) eine Verbesserung der Reaktion möglich war, muss davon ausgegangen werden, dass die literaturbekannten Bedingungen auch optimal für die C7-C8-Verknüpfung der geplanten Totalsynthese sind.

Im Folgeschritt sollten nun sowohl der Supersilylester als auch der sekundäre TES-Ether gespalten werden, um direkt den Macrolactonisierungsvorläufer **165** zu erhalten. Aufgrund der bekannten Labilität dieser Silylester unter jeglichen fluoridhaltigen sauren oder basischen Reaktionsbedingungen wurden zunächst für die Entfernung sekundärer TES-Ether geeignete Bedingungen getestet.^[48b,60]

Tabelle 11. Entschützung des Supersilylestere **159** zu Carbonsäure **165**.

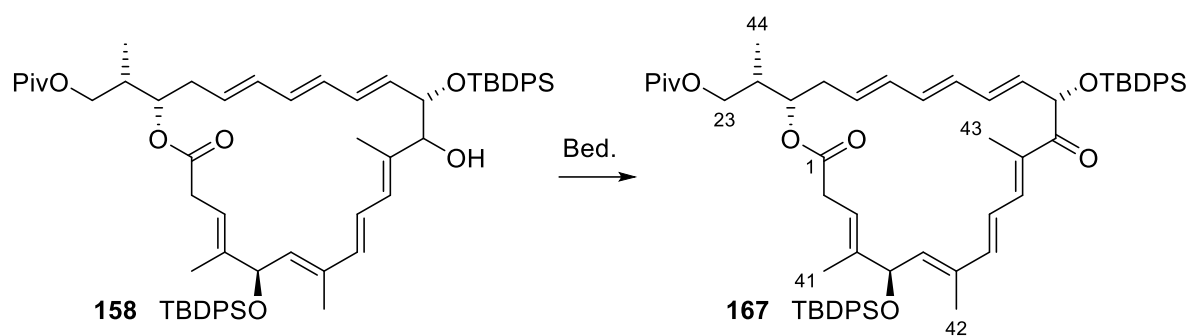
	Rgzn.	T	t	LM	Ergebnis
1	Py · 9 HF (16.0)	0 °C	2 h	THF	Zersetzung
2	Py · 9 HF (12.0), Py (24.0)	0 °C	5 h	THF	40% 165
3	Py · 9 HF (16.0), Py (24.0)	0 °C → RT	6 h	Et ₂ O/THF	29% 165
4	Py · 9 HF (16.0), Py (24.0)	0 °C	6 h	Et ₂ O/THF	62% 165 , 20% 166
5	H ₂ SiF ₆ (aq) (15.0)	-20 °C	6 h	ⁱ PrOH	15% 165

Die gebräuchliche Reaktion mit HF/Pyridin in Tetrahydrofuran bei 0 °C führte zur vollständigen Zersetzung des Edukts.^[94] Wurde hingegen zusätzliches Pyridin als Puffer zugegeben, so konnten bereits 40% der Carbonsäure **165** erhalten werden. Das Aufwärmen einer Lösung derselben Reagenzien in einem Diethylether/Tetrahydrofuran-Gemisch ergab mit 29% eine etwas niedrigere Ausbeute. Ein Problem stellte in beiden Fällen vermutlich eine Überreaktion des gebildeten Produkts dar. Daher wurde das Lösungsmittelgemisch bei 0 °C belassen, was zu einer guten Ausbeute von bis zu 62% Macrolactonisierungsvorläufer **165** neben 20% TES-Ether **166** führte. Die Reaktion verlief mit einer wesentlich besseren Massenbilanz und eine Überreaktion konnte fast vollständig unterdrückt werden. Ein alternativer Ansatz mit Verwendung von Hexafluoridokieselsäure in *iso*-Propanol erbrachte nur eine geringe Ausbeute (Tabelle 11).^[95]



Schema 77. Yamaguchi-Macrolactonisierung von Carbonsäure **165** zu Macrolacton **158**.

Die *Yamaguchi*-Macrolactonisierung wurde unter literaturbekannten Bedingungen durchgeführt.^[96] Das Macrolacton konnte mit einer akzeptablen Ausbeute von 40% isoliert werden (Schema 77). Mehrere Punkte waren wichtig, um ein reproduzierbares Ergebnis zu erhalten. Die Carbonsäure **165** musste gründlich säulenchromatographisch aufgereinigt und anschließend polare Lösungsmittelrückstände vollständig entfernt werden. Zusätzlich musste einkondensierte Feuchtigkeit aus der Carbonsäure **165** direkt vor der Durchführung der Folgereaktion mit trockenem Toluol azeotrop entfernt werden. Bei der Durchführung war die Reihenfolge der Reagenzienzugabe wichtig, da die getrennte Bildung des Anhydrids vor der Reaktion mit DMAP essenziell für eine erfolgreiche Macrolactonisierung war.

Tabelle 12. Versuche zur Oxidation von Trienol **158** zu Trienon **167**.

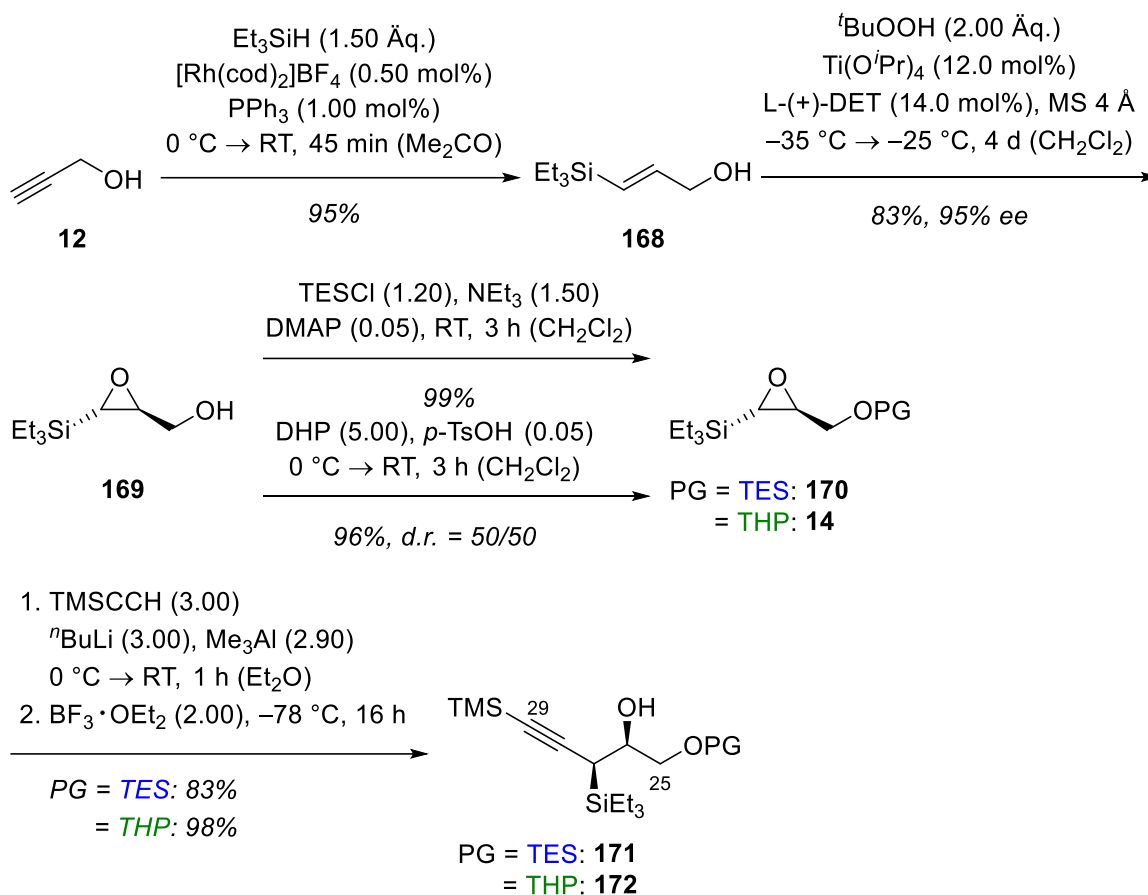
	Rgzn.	T	t	LM	Ergebnis
1	MnO ₂ (20.0)	RT	23 h	CH ₂ Cl ₂	<i>Keine Reaktion</i>
2	IBX (4.00)	RT	15 h	DMSO	<i>Zersetzung</i>
3	IBX (4.00)	RT	2.5 h	DMSO	23% 167 , d.r. = 1/1, 66% 158
4	PCC (2.00)	RT	3 h	CH ₂ Cl ₂	42% 167 , d.r. = 1/1
5	DMP (2.40), NaHCO ₃ (4.00)	RT	3 h	CH ₂ Cl ₂	167 , d.r. = 1/1, 158
6	DMP (4.80), NaHCO ₃ (8.00)	RT	5 h	CH ₂ Cl ₂	< 68% 167 , d.r. = 1/1

Die nachfolgende Oxidation des Trienols **158** zu Trienon **167** wurde zunächst mit Mangan(IV)-oxid als mildeste mögliche Methode getestet. Hier wurde jedoch, wie auch von *T. Judt* für die C12-Position bereits festgestellt wurde, keine Reaktion beobachtet.^[43] Vermutlich unterbindet die sterische Hinderung durch die benachbarte TBDPS-Gruppe eine Anbindung des Mangans. Daraufhin wurde die für *T. Judt* erfolgreiche Oxidation mit IBX getestet, die nach 15 Stunden Reaktionszeit jedoch nur Zersetzung zur Folge hatte. Wurde die Reaktionszeit deutlich verkürzt, so konnte immerhin ein Gemisch aus 23% Trienon **167** und 66% Edukt **158** isoliert werden. Die NMR-Analytik zeigte allerdings die Bildung von zwei unterschiedlichen Trienonen, was vermutlich auf Diastereomere zurückzuführen ist. Eine etwas bessere Ausbeute, aber dieselbe Bildung eines Diastereomerengemischs konnte auch bei der Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat(VI) (PCC) beobachtet werden. Die Oxidation mit 2.40 Äquivalenten DMP lieferte erneut ein schwer identifizierbares Gemisch aus Edukt und Produktisomeren. Wurden 4.80 Äquivalente DMP eingesetzt und die Reaktionszeit verlängert, so konnte die Ausbeute immerhin auf bis zu 68% erhöht werden (Tabelle 12). Die Bildung der Diastereomere, die möglicherweise auf eine Photoisomerisierung des Trienons zurückzuführen ist, ließ sich leider auch durch bestmögliche Abschirmung von Licht nicht unterbinden. Die Synthese der

diastereomerenreinen C6-C12-Trienone stellt eine Herausforderung dar, die zur erfolgreichen Totalsynthese von (-)-Pulvomycin (**9**) noch gelöst werden muss.

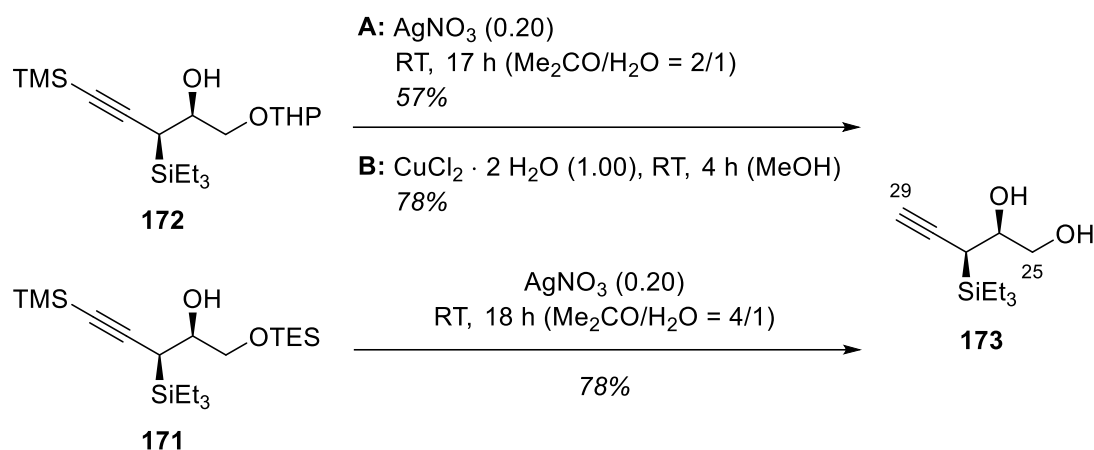
5.4. Optimierung der Synthese des C24-C40-Ketons

Das C24-C40-Keton **38** konnte in meiner Masterarbeit bereits erfolgreich synthetisiert werden.^[40] Da jedoch während der Promotion einige Stufen in dessen Synthese weiter optimiert werden konnten und ein vollständiger Überblick über die Syntheseroute gegeben werden soll, wird sie dennoch im Folgenden in teilweise komprimierter Form behandelt.



Schema 78. Syntheseroute ausgehend von Propinol (**12**) zu den C25-C29-Alkinen **171** und **172**.^[40]

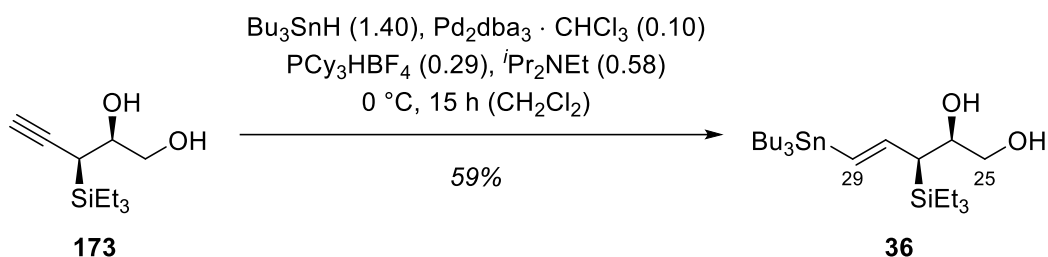
Die Synthese des C25-C29-Fragments geht von Propinol (**12**) aus, das zunächst unter bekannten Bedingungen zu Vinylsilan **168** hydrovinyliert und anschließend in einer *Sharpless*-Epoxidation in Alkohol **169** überführt wurde. Der Alkohol konnte nun in sehr guten Ausbeuten nach den bereits bekannten Bedingungen als THP-Ether **14** oder alternativ unter Standardbedingungen als TES-Ether **170** geschützt werden (Schema 78). Beide Epoxide konnten unter identischen Bedingungen mit TMS-Acetylen geöffnet und in die Alkine **171** und **172** überführt werden.



Schema 79. Doppelte Entschützung der Alkine **171** und **172** zu Diol **173**.^[40]

Die Entschützung des THP-Ethers und die Entfernung der TMS-Gruppe wurde mit moderater Ausbeute mithilfe von Silbernitrat in wässrigem Aceton durchgeführt.^[40] Eine höhere Ausbeute als 57% konnte jedoch nie erreicht werden. Als Alternative wurde die Verwendung von Kupfersalzen getestet, da diese ebenso wie Silberionen eine starke Affinität zu Alkinen sowie eine gewisse *Lewis*-Acidität aufweisen. Während in wässrigem Aceton kein zufriedenstellender Umsatz erhalten wurde, konnte mit Kupfer(II)-chlorid in Methanol eine gute Ausbeute von 78% erzielt werden. Der Versuch, diese Reaktion in den Multigramm-Maßstab zu skalieren, schlug jedoch wegen stark sinkender Ausbeuten fehl. Für größere Maßstäbe erwies sich die Reaktion mit Silbernitrat als deutlich reproduzierbarer.

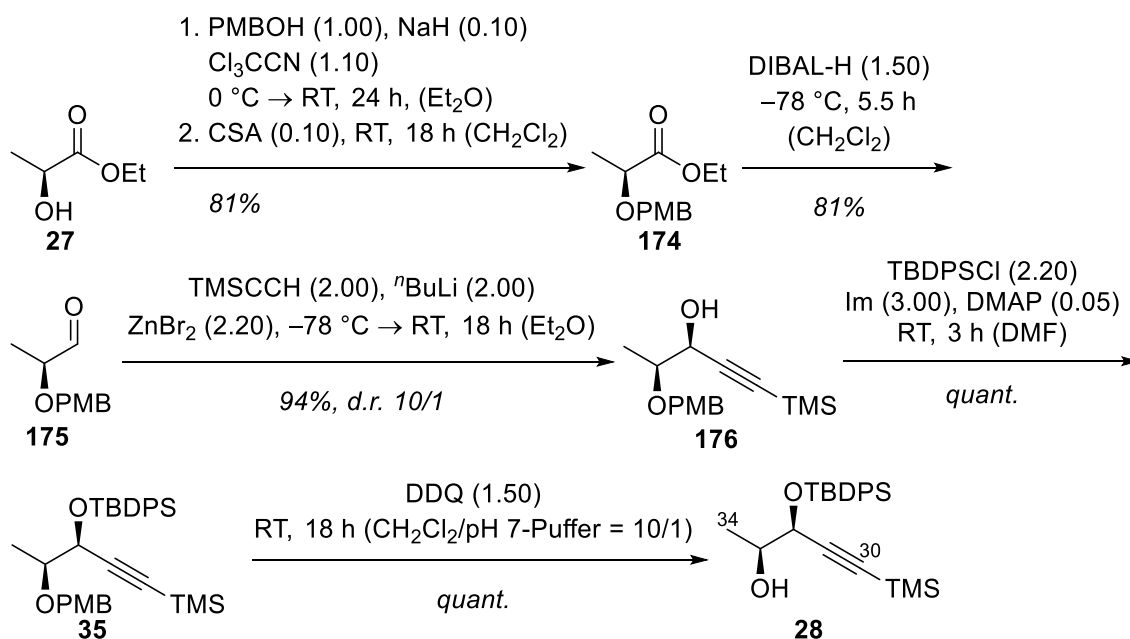
Die Reaktionsbedingungen der Entschützung mit Silbernitrat wurden auch auf TES-Ether **171** angewendet, wobei sich hier das Verhältnis Aceton/Wasser = 4/1, möglicherweise aufgrund der geringeren Polarität des Edukts, als vorteilhafter erwies. Der Diol **173** konnte in einer guten Ausbeute von 78% isoliert werden (Schema 79).



Schema 80. Hydrostannylierung von Diol **173** zu Vinylstannan **36**.^[40,97]

Die Hydrostannylierung wurde im Rahmen der Masterarbeit unter Katalyse durch Tetrakis(triphenylphosphan)palladium durchgeführt, woraufhin das Stannan **36** mit einer geringen Ausbeute von bis zu 39% isoliert werden konnte. Um dieses nicht zufriedenstellende Ergebnis zu verbessern, sollten alternative Bedingungen getestet werden. Die Verwendung von Tricyclohexylphosphan als sterisch äußerst anspruchsvoller Ligand ergibt bekanntermaßen eine erhöhte Selektivität für die Bildung des (*E*)-Alkens gegenüber der internen Hydrostannylierung zum geminal disubstituierten Alken. Zusätzlich konnte in vielen Fällen auch eine deutliche Verbesserung der Ausbeute festgestellt werden.^[97-98] Die Anwendung dieser Bedingungen lieferte das Vinylstannan **36** tatsächlich in einer deutlich verbesserten Ausbeute von 59% (Schema 80).

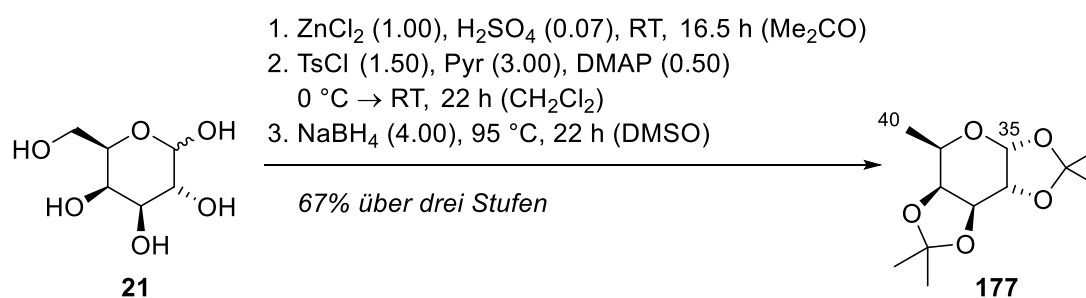
Ausgehend von (*S*)-Ethyllactat (**27**) sollte nun der für die Glykosylierung benötigte C30-C34-Alkohol **28** nach der literaturbekannten Vorschrift von *S. Börding et al.* hergestellt werden.^[33b]



Schema 81. Fünfstufige Umsetzung von (*S*)-Ethyllactat (**27**) zu Alkohol **28**.^[33b,40]

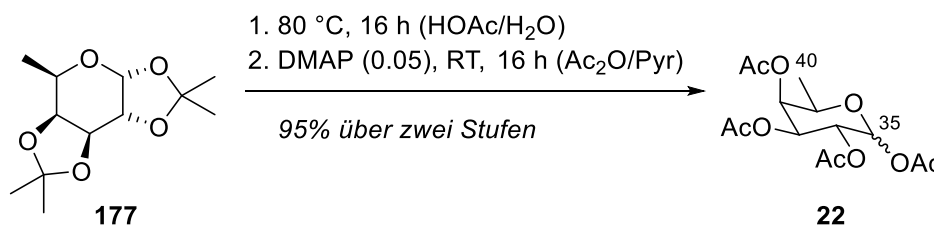
Die fünfstufige Synthese wurde analog zur publizierten Methode durchgeführt. Durch die Verlängerung der Reaktionszeiten konnte in einigen Fällen der Umsatz etwas erhöht werden, so dass der Alkohol **28** mit einer Gesamtausbeute von 62% über fünf Stufen erhalten wurde, was einer Verdoppelung der Literatursausbeute von 31% über fünf Stufen entsprach (Schema 81).^[33b]

Die Synthese des Glykosylierungspartners ging in der Arbeit von *S. Börding et al.* ursprünglich von kommerziell erhältlicher D-Fucose (**25**) aus.^[33b] Da für deren Skalierung jedoch größere Mengen des teuren Edukts benötigt wurden, sollte eine günstigere Route ausgehend von D-Galactose (**21**) gefunden werden. Tatsächlich wurde diese bereits 1993 von *L. M. Lerner* publiziert und baut auf Arbeiten aus dem Jahr 1980 auf.^[99] Die Methode nutzt Natriumborhydrid in Dimethylsulfoxid für die nucleophile Substitution von Tosylaten mit Hydriden, was bereits 1969 von *R. O. Hutchins et al.* beschrieben wurde.^[100]



Schema 82. Dreistufige Synthese von Acetonid **177**.^[99b]

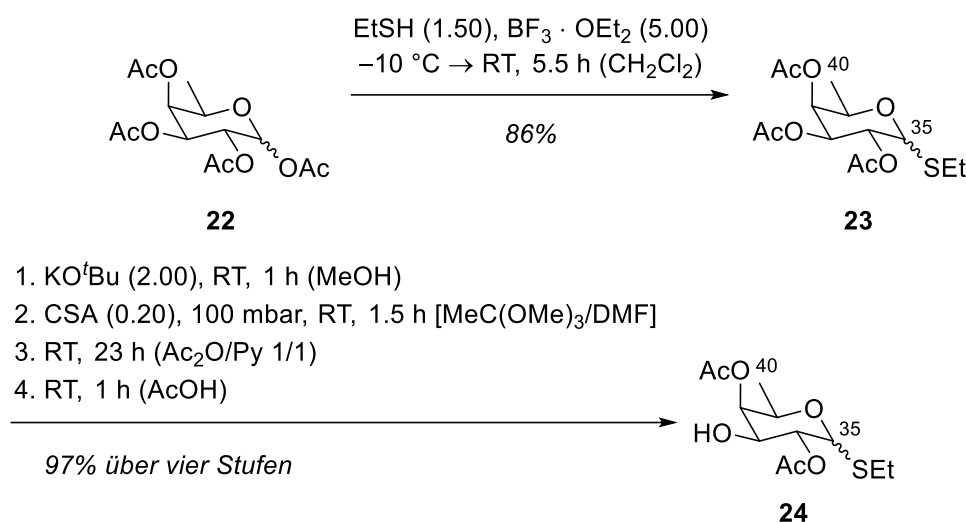
Die dreistufige Synthese des Acetonids **177** wurde analog zur Literatur durchgeführt und verlief mit einer sehr guten Gesamtausbeute von 67% (Schema 82).^[99b] Das Fucosederivat **177** konnte auf diesem Weg im Multigramm-Maßstab mit lediglich einer destillativen Aufreinigung nach der dritten Stufe hergestellt werden.



Schema 83. Umsetzung von Acetonid **177** zu dem Tetraacetat **22**.^[33b,99b]

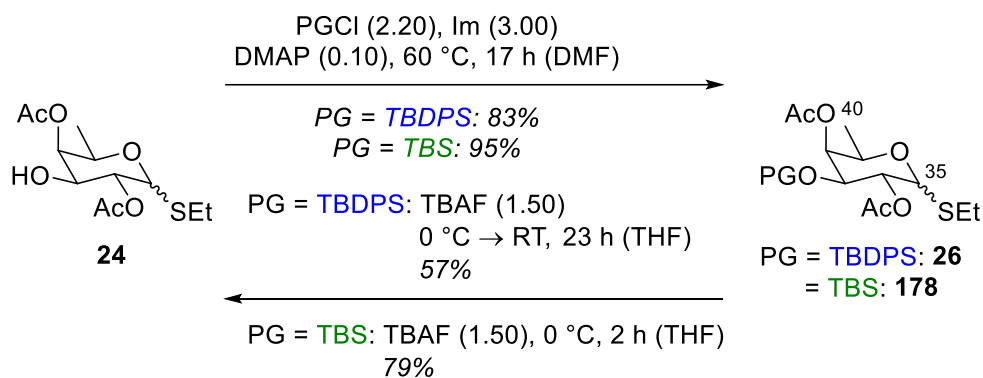
Durch eine saure Entfernung der Schutzgruppen von Acetonid **177** und eine Acetylierung der intermediär entstandenen D-Fucose (**25**) konnte mit fast quantitativer Ausbeute das Tetraacetat

22 erhalten werden, das bereits ein bekanntes Intermediat der publizierten Syntheseroute darstellt (Schema 83).^[33b,99b]



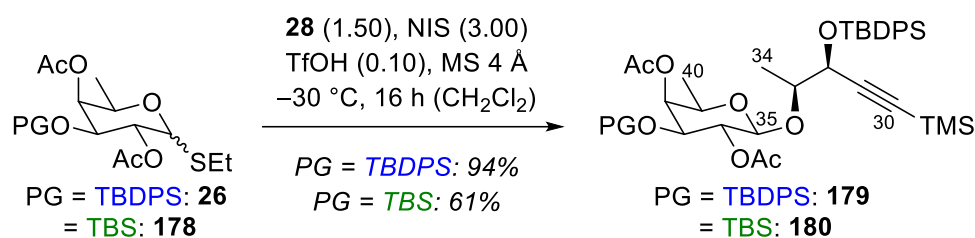
Schema 84. Umsetzung von Tetraacetat **22** zu Alkohol **24**.^[33b]

Das Tetraacetat **22** wurde nach der Literaturvorschrift in einer fünfstufigen Synthese zu Alkohol **24** umgesetzt, der mit exzellenter Ausbeute erhalten wurde (Schema 84).^[33b]



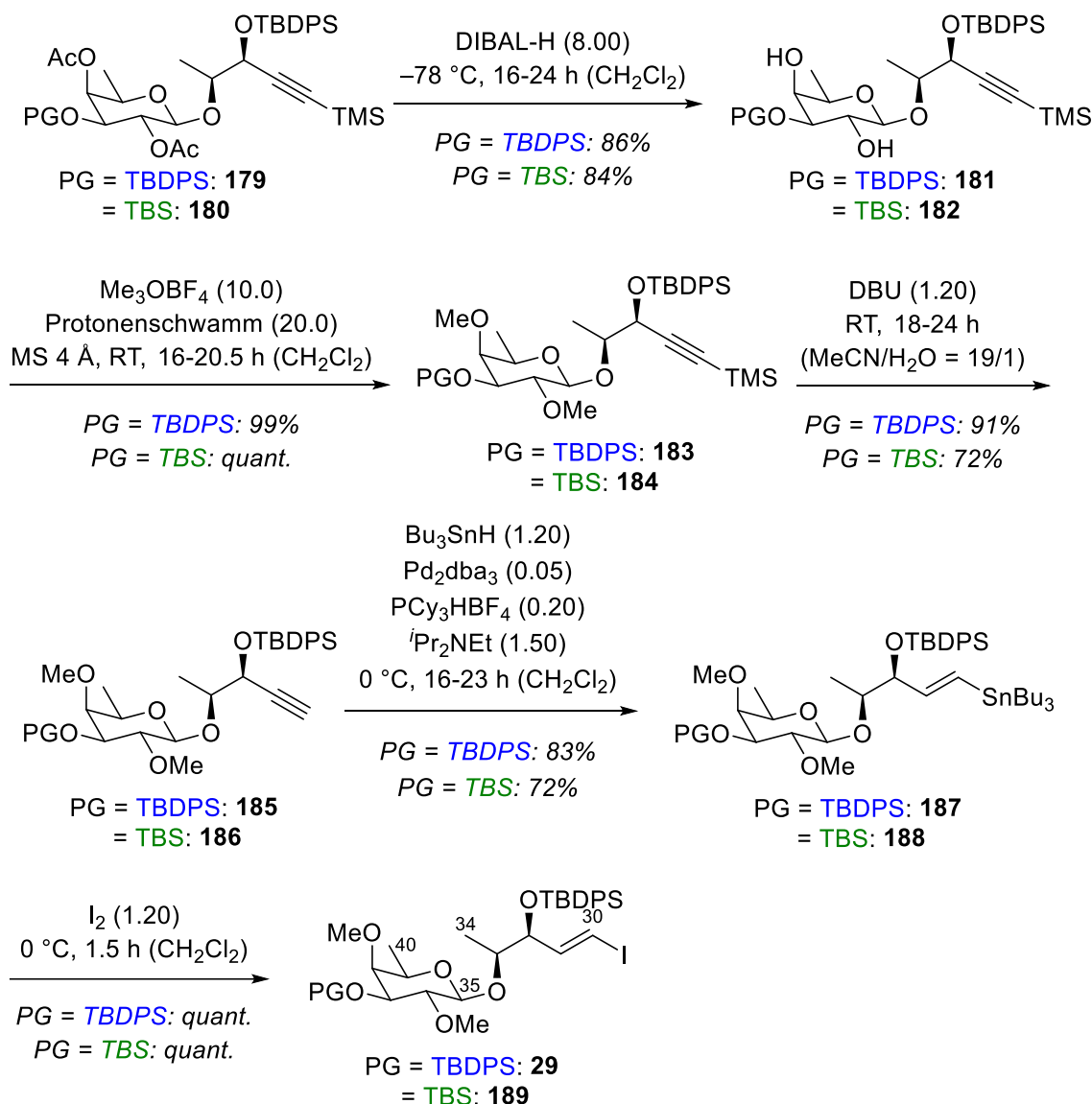
Schema 85. Synthese und Entschützung der Silyl ether **26** und **178**.^[33b]

Analog zur Synthese von *S. Börding et al.* wurde der Alkohol **24** zunächst mit einer TBDPS-Schutzgruppe versehen.^[33b] Die testweise Entschützung von TBDPS-Ether **26** belegte jedoch eine zu hohe Stabilität der Schutzgruppe, wodurch für die spätere Abspaltung vergleichsweise harsche Bedingungen benötigt würden. Alternativ wurde daher auf dieser Stufe der etwas weniger stabile TBS-Ether **178** synthetisiert, welcher ein deutlich angenehmeres Verhalten in der Entschützung zeigte (Schema 85). Die nachfolgenden Stufen wurden ausgehend von beiden Verbindungen durchgeführt.



Schema 86. Glykosylierung der Silylether **26** und **178** zu den Acetalen **179** und **180**.^[33b,40]

Die Thioacetale **26** und **178** wurden unter literaturbekannten Bedingungen in der Glykosylierung mit Alkohol **28** umgesetzt, woraus TBDPS-Acetal **179** mit exzellenter Ausbeute sowie TBS-Acetal **180** mit guter Ausbeute resultierten (Schema 86). Der deutliche Unterschied der Ausbeuten weist auf einen signifikanten Unterschied bei der Stabilität der Silylether unter den sauren, oxidativen Reaktionsbedingungen hin. Die selektive Abspaltung von TBS-Schutzgruppen in Gegenwart von TBDPS-Ethern ist bekannt, weshalb eine teilweise Zersetzung der TBS-Ether **178** und **180** zu erwarten war.^[60] Eine Verbesserung der Glykosylierung von TBS-Thioacetal **178** könnte möglicherweise durch die Verwendung tieferer Temperaturen und von weniger Äquivalenten, eventuell sogar einer schwächeren Säure erreicht werden.



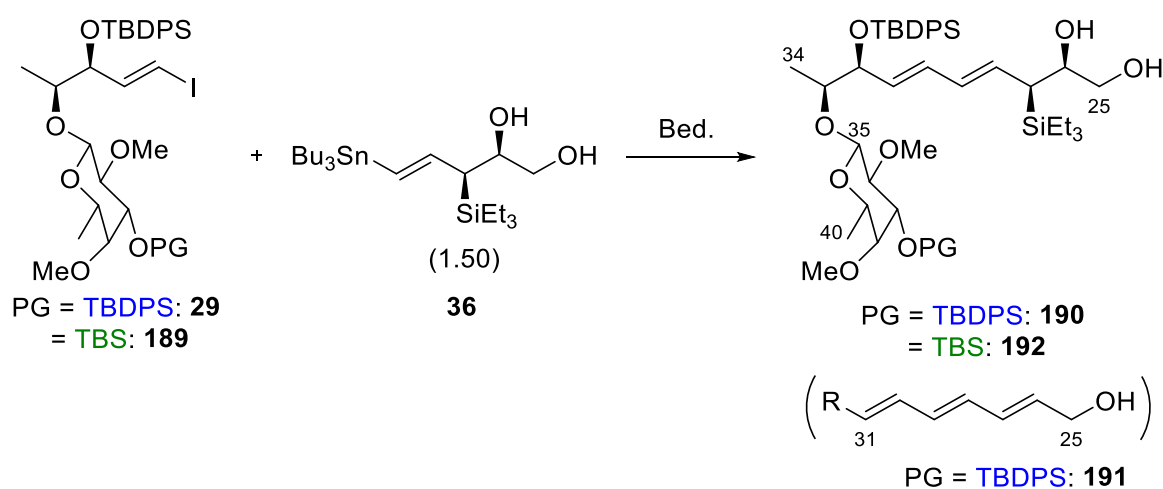
Schema 87. Fünfstufige Umwandlung der TMS-Alkine **179** und **180** in die Vinyl iodide **29** und **189**.^[33b,40]

Die Diacetate **179** und **180** wurden in der literaturbekannten Sequenz aus reduktiver Entschützung, Methylierung, TMS-Abspaltung, Hydrostannylierung und Ioddestannylierung zu den Vinyl iodiden **29** und **189** umgesetzt. Das TBDPS-Vinyl iodid **29** wurde dabei in einer Gesamtausbeute von 64% über fünf Stufen und das TBS-Vinyl iodid **189** in einer Gesamtausbeute von 44% über fünf Stufen erhalten (Schema 87). Die erneut geringere Ausbeute des TBS-geschützten Produkts geht diesmal hauptsächlich auf die stark basischen Bedingungen der TMS-Abspaltung von Alkin **184** zurück. Unter diesen hydrolytischen Bedingungen scheint auch die TBS-Schutzgruppe, vermutlich aufgrund des im Vergleich zu TBDPS geringeren sterischen Anspruchs, durch den nucleophilen Angriff von Hydroxid-Ionen abgespalten zu werden. Eine Lösung könnte möglicherweise die Verkürzung der Reaktionszeit

oder eine Anwendung der Silbernitrat- oder Kupfer(II)-chlorid-katalysierten Hydrolyse bieten (Schema 79), da hier basische Bedingungen gänzlich vermieden werden.

Die nachfolgende *Stille*-Kreuzkupplung von Vinyljodid **29** mit Diol-Stannan **36** lieferte mit der im Rahmen der Masterarbeit verwendeten Methode Diol **190** mit einer moderaten Ausbeute von 62%, wobei 32% des Trienols **191** als Nebenprodukt durch die *Peterson*-Olefinierung entstanden (Tabelle 13, Eintrag 1).

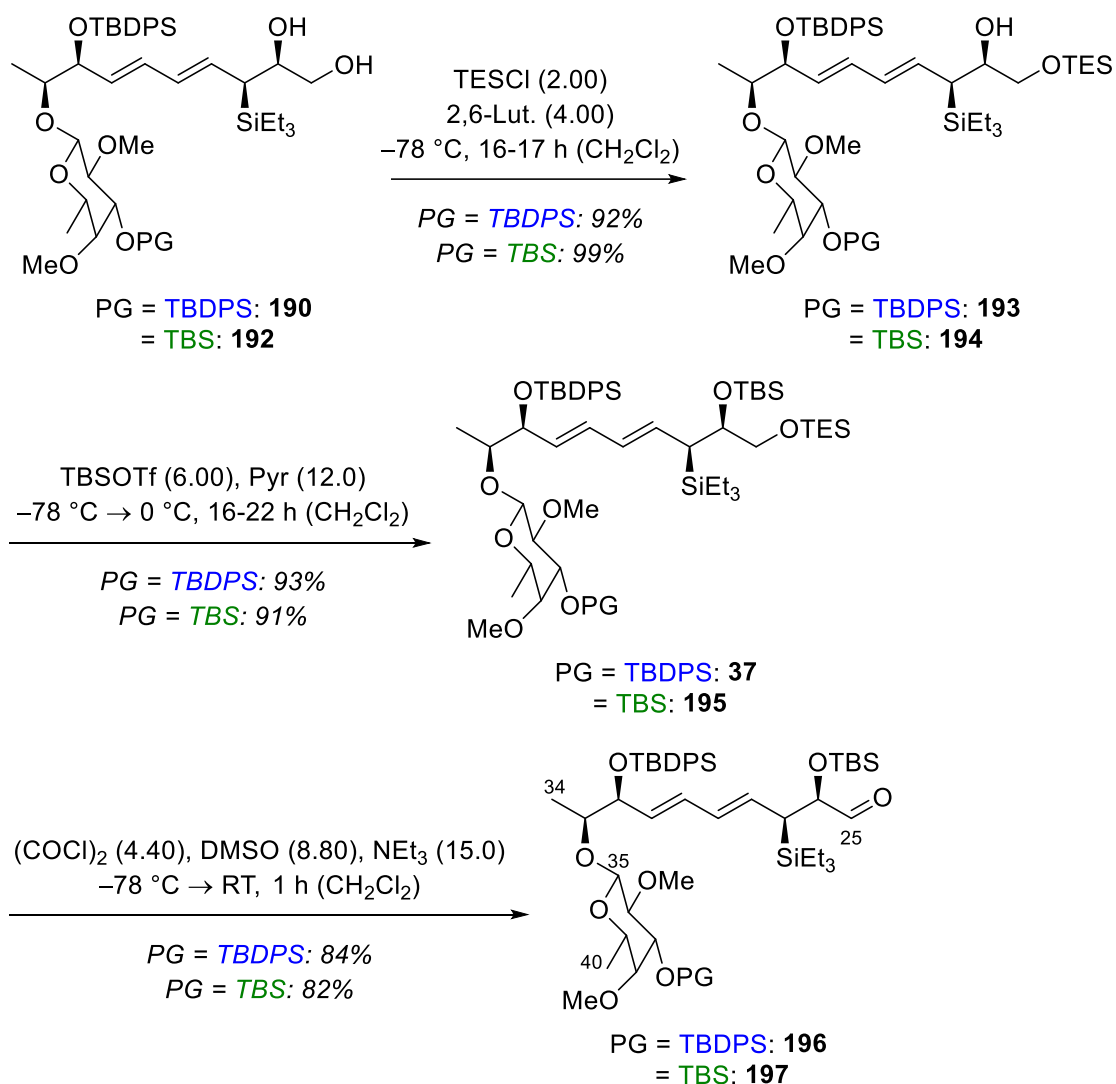
Tabelle 13. Versuche zur Kreuzkupplung der Vinyljodide **29** und **189** mit Vinylstannan **36**.



PG	Kat.	T	t	LM	Ergebnis
1 TBDPS	(dppf)PdCl ₂ (0.20)	RT	16 h	DMF	62% 190 , 32% 191
2 TBDPS	Pd ₂ dba ₃ · CHCl ₃ (0.10) + PFu ₃ (0.40)	RT	21 h	DMF	Spuren 190
3 TBDPS	Pd ₂ dba ₃ · CHCl ₃ (0.10) + PCy ₃ HBF ₄ (0.40) + ^t PrNEt (0.80)	RT	16 h	DMF	69% 190 , 30% 191
4 TBDPS	Pd ₂ dba ₃ · CHCl ₃ (0.10) + dppe (0.20)	RT	17 h	DMF	94% 191
5 TBDPS	Pd ₂ dba ₃ · CHCl ₃ (0.10) + dppp (0.20)	RT	21 h	DMF	55% 190
6 TBDPS	(dppf)PdCl ₂ (0.20)	RT	16 h	Dioxan	Keine Reaktion
7 TBDPS	(dppf)PdCl ₂ (0.20)	RT	16 h	MeCN	88% 190
8 TBS	(dppf)PdCl ₂ (0.20)	RT	18 h	MeCN	83% 192

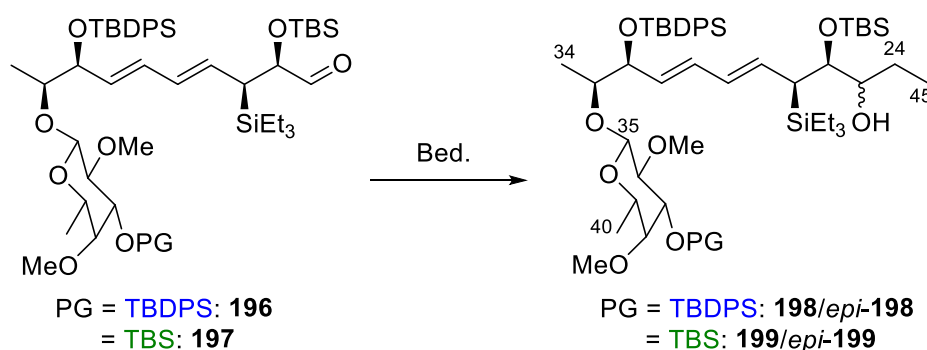
Um die Nebenreaktion zu unterdrücken und eine Verbesserung der Ausbeute zu erreichen wurden weitere Reaktionsbedingungen getestet. Die 1991 von *V. Farina et al.* publizierte Verwendung von Trifurylphosphan oder Triphenylarsan ermöglicht eine deutliche

Beschleunigung der Transmetallierung als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt durch die nur schwache Koordination an den Palladiumkatalysator.^[101] Die Bedingungen wurden bereits durch die Anwendung unter anderem in mehreren Totalsynthesen etabliert.^[98,102] Die Anwendung der *Farina*-Bedingungen auf die *Stille*-Kupplung zwischen Iodid **29** und Stannan **36** führte jedoch nur zur Bildung von Spuren an Produkt **190** (Tabelle 13, Eintrag 2). Ebenfalls ist die positive Wirkung des sterischen Anspruchs der Liganden, insbesondere von Tricyclohexylphosphan, auf die *Stille*-Reaktion bekannt.^[103] Der Grund liegt vermutlich in der, trotz erhöhter Basizität der Liganden, schwächeren Bindung zu Palladium, die durch die sterische Abstoßung hervorgerufen wird und das katalytische Zentrum in der Transmetallierung für Nucleophile besser zugänglich macht.^[104] Der Tricyclohexylphosphan-Ligand wurde analog zur bereits besprochenen Hydrostannylierung *in situ* freigesetzt, da somit eine Oxidation und eine Verringerung der Aktivität vermieden werden (Schema 80). Die *Stille*-Kupplung verlief mit 69% Ausbeute an Dien **190** erfolgreich, wie bei den ursprünglichen Bedingungen trat jedoch erneut signifikante Bildung des Trienols **191** auf (Tabelle 13, Eintrag 3). Wie auch für das ursprünglich eingesetzte 1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen (dppf) sind auch für 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan (dppe) und 1,3-Bis(diphenylphosphano)propan (dppp) beschleunigende Effekte in der *Stille*-Kupplung bekannt.^[105] Der Einsatz dieser Liganden erbrachte jedoch keine Verbesserung des Ergebnisses (Tabelle 13, Einträge 4-5). Somit wurden wieder ausgehend vom ursprünglichen Katalysator unterschiedliche Lösungsmittel getestet. Während sich bei der Verwendung von 1,4-Dioxan kein Umsatz des Edukts zeigte, konnten aus der Reaktion in Acetonitril 88% Dien **190** ohne nennenswerte Bildung eines Nebenproduktes isoliert werden. Die ausgezeichnete Ausbeute konnte auch bei der Kupplung des TBS-Vinyljodids **189** zu Dien **192** reproduziert werden (Tabelle 13, Einträge 6-8). In einem 2019 erschienen Review von *J. Sherwood et al.* gehen die Autoren auf den oft unterschätzten Einfluss des Lösungsmittels in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen ein, das wie im Fall von Acetonitril signifikant zur Stabilisierung reaktiver Intermediate beitragen und dadurch den Reaktionsverlauf positiv beeinflussen kann.^[106]



Schema 88. Dreistufige Umsetzung der Diole **190** und **192** zu den Aldehyden **196** und **197**.^[40]

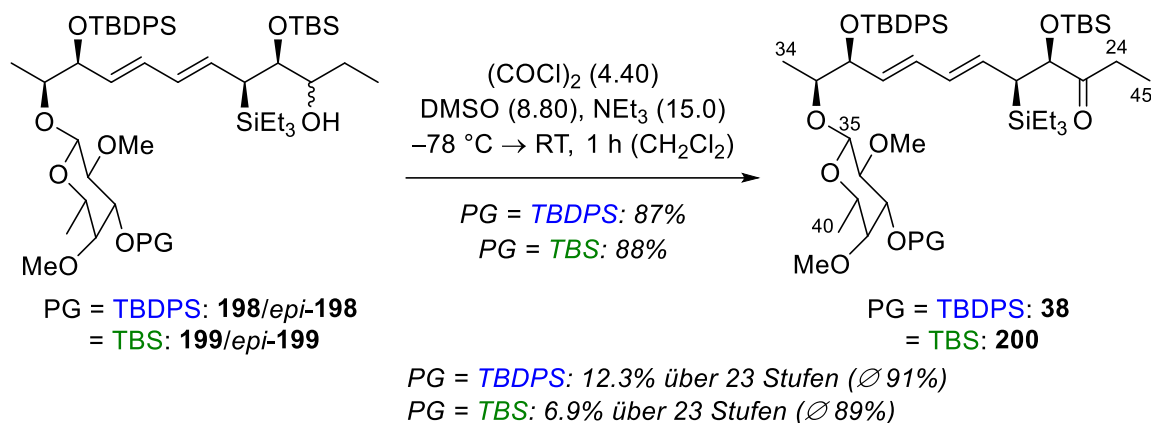
Nach der bereits aus der Masterarbeit bekannten Vorschrift wurden die Diole **190** und **192** selektiv am primären C25-Alkohol als TES-Ether **193** und **194** geschützt und anschließend auch am sekundären C26-Alkohol mit einer TBS-Schutzgruppe versehen. Die Silylether **37** und **195** wurden dann direkt unter *Swern*-Bedingungen zu den Aldehyden **196** und **197** oxidiert (Schema 88).^[40] Alle Reaktionen verliefen durchgängig mit sehr guten Ausbeuten und es waren keine Stabilitätsunterschiede zwischen den TBDPS- und TBS-Derivaten zu erkennen.

Tabelle 14. Versuche zur Addition der Ethylgruppe an die Aldehyde **196** und **197**.^[40]

PG	PG	Methode	T	t	LM	Ergebnis
1	TBDPS	Aldehyd vorlegen, EtMgBr (3.00) zugeben	-20 °C → RT	4 h	Et ₂ O	40% 198/epi-198
2	TBDPS	Aldehyd vorlegen, EtLi (1.20) zugeben	-78 °C	30 min	THF	Zersetzung
3	TBDPS	EtMgBr (1.50) + CeCl ₃ (1.50) vorlegen, Aldehyd zugeben	0 °C	4 h	THF	62% 198/epi-198
4	TBDPS	EtMgBr (4.50) + CeCl ₃ (1.50) vorlegen, Aldehyd zugeben	-30 °C	2 h	THF	Keine Reaktion
5	TBDPS	EtMgBr (4.50) + CeCl ₃ (1.50) vorlegen, Aldehyd zugeben	0 °C	1 h	THF	76% 198/epi-198
6	TBDPS	Aldehyd + CeCl ₃ (2.00) vorlegen, EtMgBr (8.00) zugeben	0 °C	2 h	THF	84% 198/epi-198
7	TBS	Aldehyd + CeCl ₃ (2.00) vorlegen, EtMgBr (8.00) zugeben	0 °C	3.5 h	THF	96% 199/epi-199

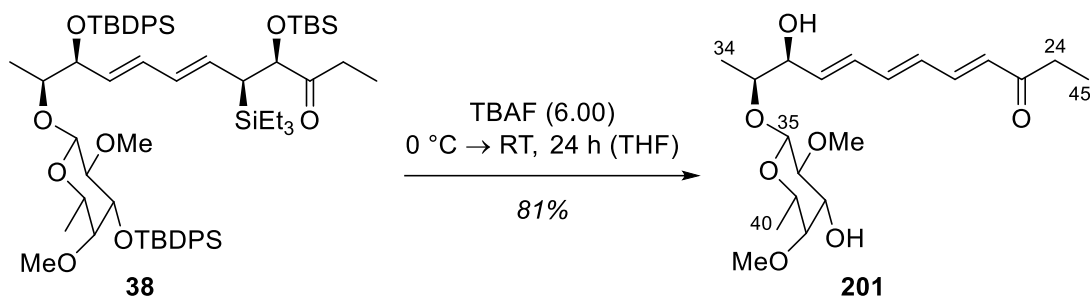
Die Addition der Ethylgruppe an den C25-Aldehyd von **196** und **197** wurde im Rahmen der Masterarbeit durch Zugabe von Ethylmagnesiumbromid zu einer Lösung des Edukts in Diethylether erreicht, wobei jedoch nur eine moderate Ausbeute von 40% Alkohol **198/epi-198** erhalten werden konnte (Tabelle 14, Eintrag 1).^[40] Um eine höhere Reaktivität des Ethylnucleophils zu erreichen, wurde nun der Einsatz von Ethyllithium in Tetrahydrofuran untersucht, der jedoch nur eine Zersetzung des Edukts zur Folge hatte (Tabelle 14, Eintrag 2). Zum Ausschluss möglicher basischer Nebenreaktionen und zur Erhöhung der Nucleophilie wurde auch der Einsatz von Cer(III)-chlorid getestet, welches zunächst mit einer äquimolaren Menge Ethylmagnesiumbromid zu Ethylcer(III)-dichlorid umgesetzt und dann mit dem Aldehyd zur Reaktion gebracht wurde.^[107] Hierbei zeigte sich bereits eine deutliche Verbesserung der Ausbeute auf 62% (Tabelle 14, Eintrag 3). Die Verwendung von Triethylcer(III) bei tieferer Temperatur lieferte kein Produkt, während dessen Umsetzung mit dem Aldehyd bei 0 °C erneut eine Steigerung der Ausbeute zur Folge hatte (Tabelle 14, Einträge 4-5). Schlussendlich boten die Erhöhung der Reagenzienmenge sowie die Inversion der

Zugabereihenfolge eine weitere Verbesserung der Reaktion bis zu einer sehr guten Ausbeute von 84% Alkohol **198/epi-198** (Tabelle 14, Eintrag 6). Die Umsetzung des TBS-Aldehyds **197** lieferte den Alkohol **199/epi-199** sogar mit einer fast quantitativen Ausbeute (Tabelle 14, Eintrag 7).



Schema 89. Swern-Oxidation der Alkohole **198/epi-198** und **199/epi-199** zu den Ketonen **38** und **200**.^[40]

Die Alkohole **198/epi-198** und **199/epi-199** wurden unter den bereits etablierten Swern-Bedingungen mit sehr guter Ausbeute zu den Ketonen **38** und **200** oxidiert (Schema 89). Die in der Aldoladdition mit dem C12-C23-Aldehyd **66** einzusetzenden C24-C40-Ketone **38** und **200** konnten somit mit einer Ausbeute von 12.3% für das TBDPS-Derivat sowie 6.9% für das TBS-Derivat über jeweils 23 Stufen ausgehend von D-Galactose (**21**) synthetisiert werden. Die mittlere Ausbeute (\emptyset) lag auf dieser Syntheseroute bei ausgezeichneten \emptyset 91% beziehungsweise \emptyset 89% und konnte durch einige Optimierungen im Falle des TBDPS-Ketons **38** im Vergleich zur Masterarbeit (\emptyset 78%) sehr deutlich verbessert werden.

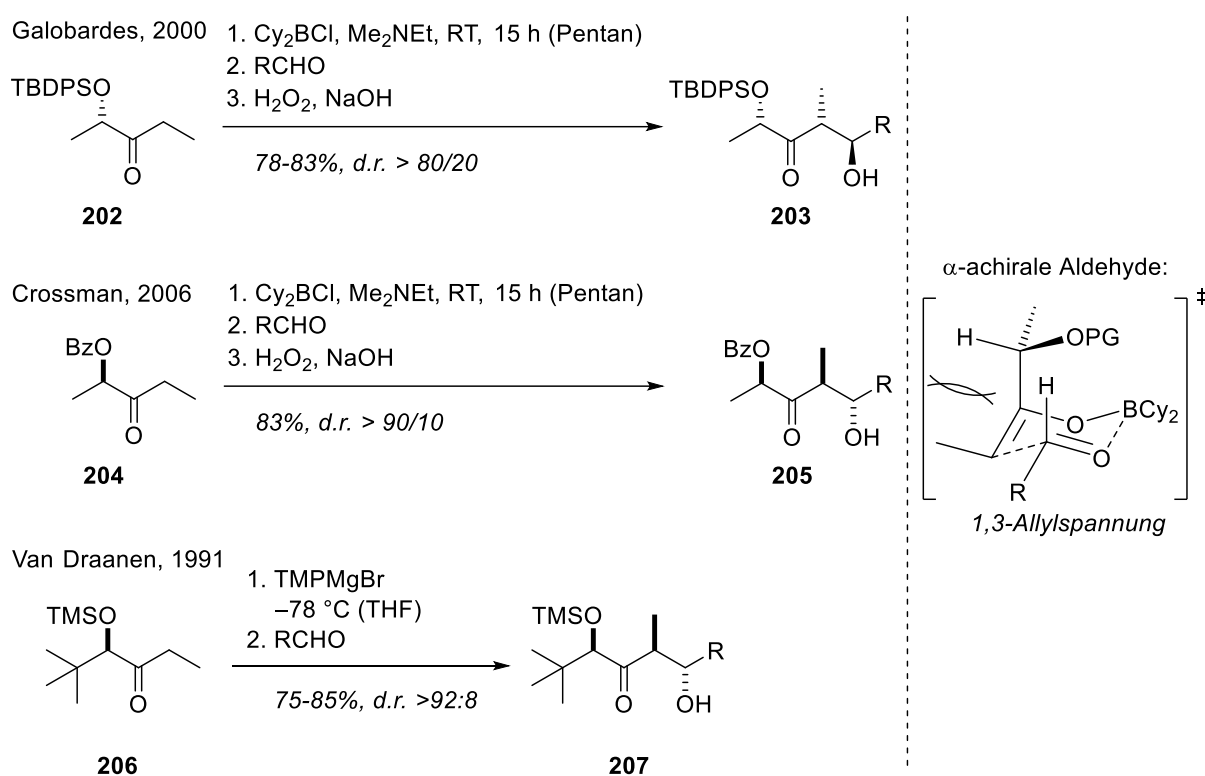


Schema 90. Versuch zur Entschützung und *Peterson*-Olefinierung des Ketons **38** zu Trienon **201**.

Das Keton **38** wurde einer testweisen Entschützung unterworfen, um die Eignung der Schutzgruppen, insbesondere des β -Siloxysilans als Schutzgruppe für das Trienon, zu überprüfen. Unter den in der Masterarbeit angewendeten Bedingungen konnte nur eine teilweise Entschützung zu Trienon **201** erreicht werden.^[40] Durch die Erhöhung der Äquivalente an Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) und eine deutliche Verlängerung der Reaktionszeit wurde das Edukt **38** vollständig umgesetzt und das Trienon **201** konnte mit 81% Ausbeute isoliert werden (Schema 90). Ausgehend von TBS-Keton **200** ist, wie in Schema 85 beschrieben, ein vollständiger Umsatz unter wesentlich mildereren Bedingungen zu erwarten, diese Testreaktion wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

5.5. Die Aldolreaktion: Synthese des nördlichen C12-C40-Fragments

Die C24-C40-Ketone **38** und **200** sollten nun in einer diastereoselektiven Aldolreaktion mit dem Aldehyd **66** verknüpft werden. Die Diastereoselektivität der Reaktion sollte durch mehrere Faktoren positiv beeinflusst werden, die nachfolgend erläutert werden und auch den Grund für die Wahl der Konfiguration der Stereozentren an C26 und C27 darstellten. Darüber hinaus war die Bildung eines (*E*)-konfigurierten Enolats essenziell, da hierdurch die *anti*-Konfiguration der neu gebildeten C23- und C24-Stereozentren ermöglicht wurde.^[108]



Schema 91. Literaturbeispiele für diastereoselektive *anti*-Aldolreaktionen chiraler Ketone.^[109]

Zu diesem Zweck kommt üblicherweise das sterisch anspruchsvolle Dicyclohexylborchlorid zur Anwendung, das die Bildung der (*E*)-Borenolate aus dem Keton bevorzugt (Schema 91). Durch die Koordination des Aldehyds an das *Lewis*-saure Boratom im *Zimmerman-Traxler*-Übergangszustand werden die Reaktionspartner anschließend in einer *anti*-selektiven Aldolreaktion umgesetzt.^[109b,109c,110] Diese Methode lässt sich gut mit der Stereokontrolle durch ein α -chirales Keton kombinieren, die auf der bevorzugten Ausrichtung der Substituenten am Stereozentrum durch die Minimierung der 1,3-Allylspannung beruht. Die Seitendifferenzierung erfolgt nun über den geringeren sterischen Anspruch des Oxy-Substituenten, der einen Angriff nur von dieser Seite ermöglicht (Schema 91, Übergangszustand).

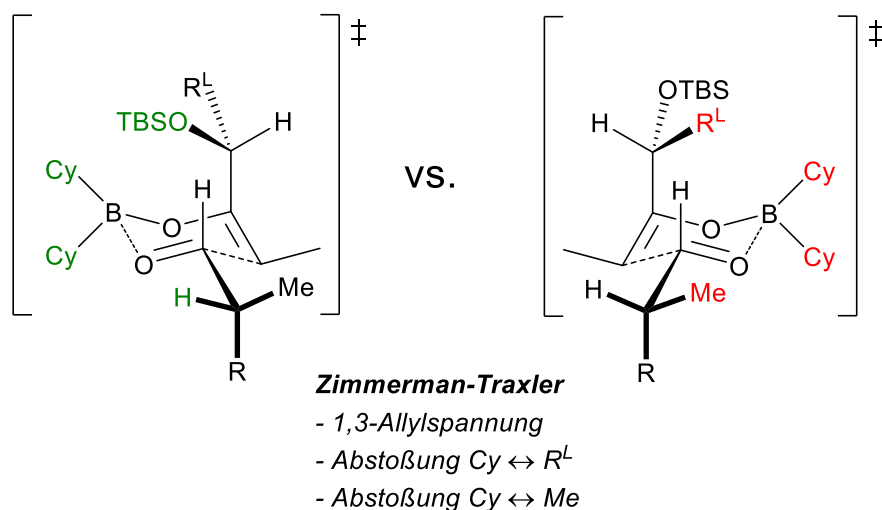
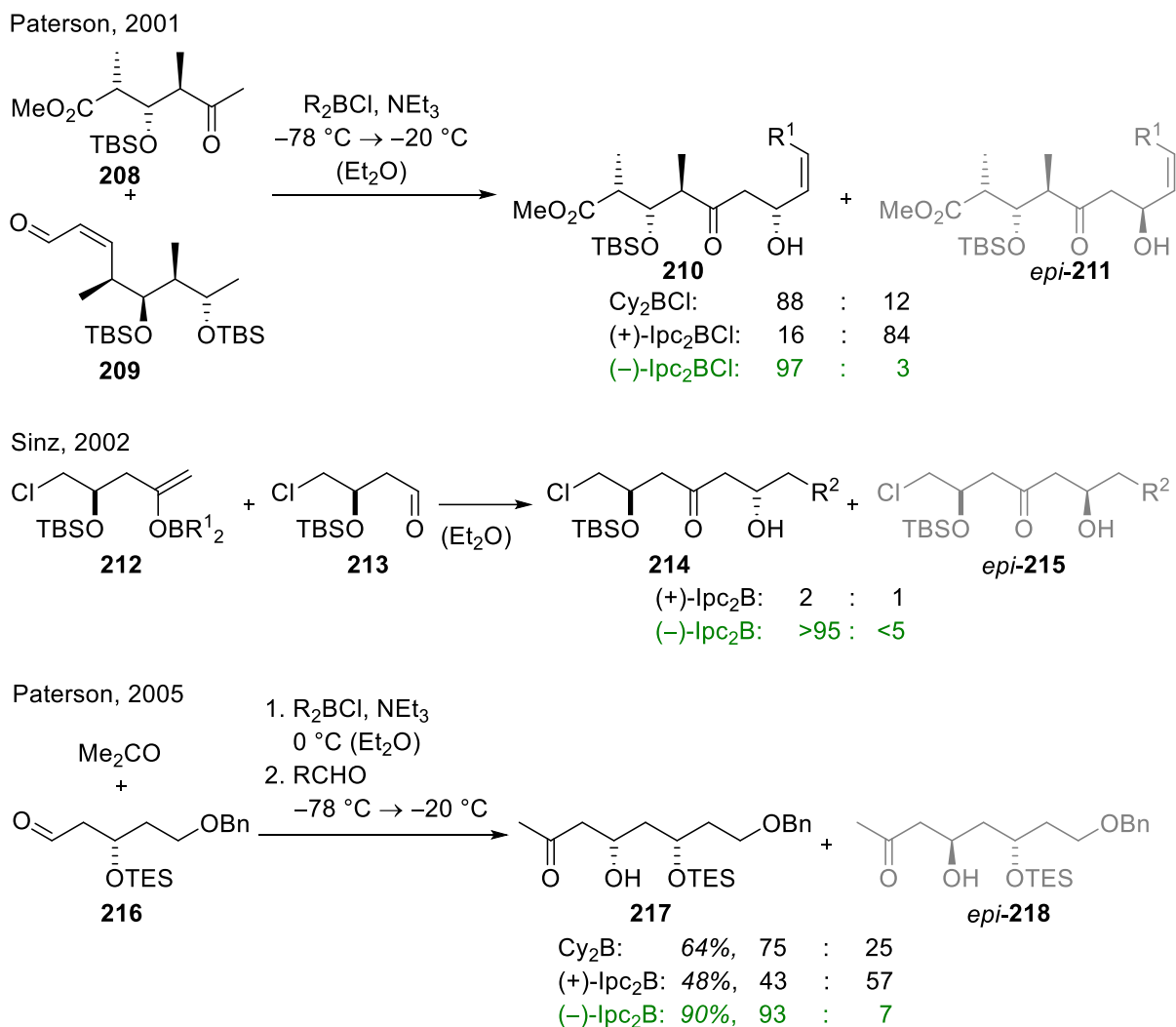


Abbildung 14. Vorschlag des favorisierten (links) und nicht favorisierten (rechts) Übergangszustandes.

Aus den gegebenen Modellen lässt sich der in Abbildung 14 dargestellte Vorschlag eines favorisierten (links) und nicht favorisierten (rechts) Übergangszustandes formulieren. Die faciale Diastereoselektivität des α -chiralen Ketons sollte eine Annäherung des Aldehyds von der *Re*-Seite bevorzugen. Zusätzlich lässt sich auch ein vermutlich untergeordneter Effekt des α -chiralen Aldehyds erkennen, dessen α -Substituenten eine Minimierung der sterischen Wechselwirkung mit den Cyclohexyl-Substituenten am Bor anstreben. Dies legt den Schluss nahe, dass es sich hier um einen *matched* Fall handeln sollte, in dem beide Reaktionspartner zur gewünschte Konfiguration des Aldolprodukts beitragen.

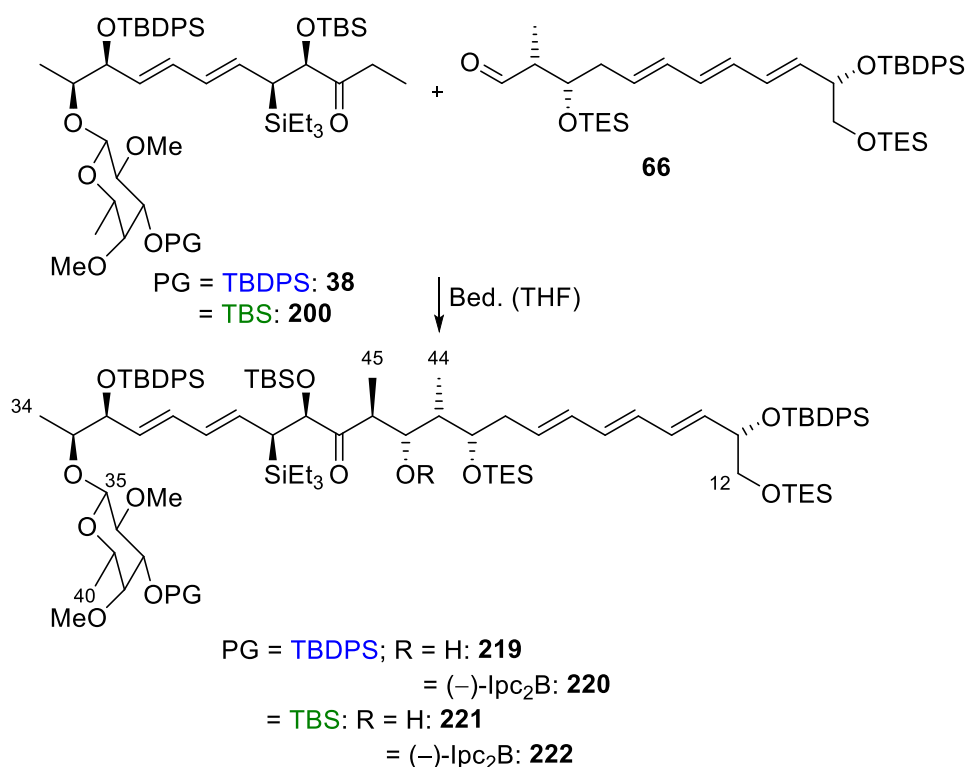
Sollte eine Deprotonierung mit Aminbasen nicht möglich sein, wie im vorliegenden Fall in vorangegangenen Studien festgestellt wurde, so bietet die Verwendung von Tetramethylpiperidid (TMP)-Basen eine gängige Alternative.^[40,109a,111] Die daraus gebildeten (*E*)-Enolate können sogar ohne Umwandlung in Borenolate direkt in diastereoselektiven Aldolreaktionen eingesetzt werden (Schema 91). Sollte dennoch keine ausreichende Diastereoselektivität erreicht werden, bietet die Verwendung chiraler Borhalogenide über die Reagenzkontrolle der Reaktion einen weiteren Ausweg.



Schema 92. Literaturbeispiele für reagenzienkontrollierte Aldolreaktionen.^[110b,112]

Die zur Reagenzienkontrolle am meisten verwendeten Reagenzien sind die (-)/(+)-Diisopinocampheylborchloride [(-)/(+)-Ipc₂BCl], die eine exzellente Diastereoselektivität in Aldolreaktionen von Methylketonen erzeugen und sogar die Substratkontrolle der Reaktanden übersteuern können (Schema 92).^[110b,112] Um die gewünschte Selektivität in der Synthese von (-)-Pulvomycin (**9**) zu erzeugen, sollte das (-)-Ipc₂BCl-Reagenz die korrekte Konfiguration aufweisen. Der Einsatz in der Aldolreaktion von Ethylketonen ist bisher allerdings nicht literaturbekannt.

Das Keton **38** wurde bereits in vorangegangenen Studien testweise mit *iso*-Butyraldehyd, Aminbasen und Dicyclohexylborchlorid umgesetzt.^[40] Das Edukt zeigte jedoch keine Reaktivität und wurde reisoliert, da die Basizität der Aminbasen für eine Deprotonierung des Ketons vermutlich nicht ausreichte. Daher wurde hier zur Optimierung der Reaktion von den stärkeren Tetramethylpiperidid-Basen ausgegangen.

Tabelle 15. Optimierung der Aldolreaktion der Ketone **38** und **200** mit Aldehyd **66**.

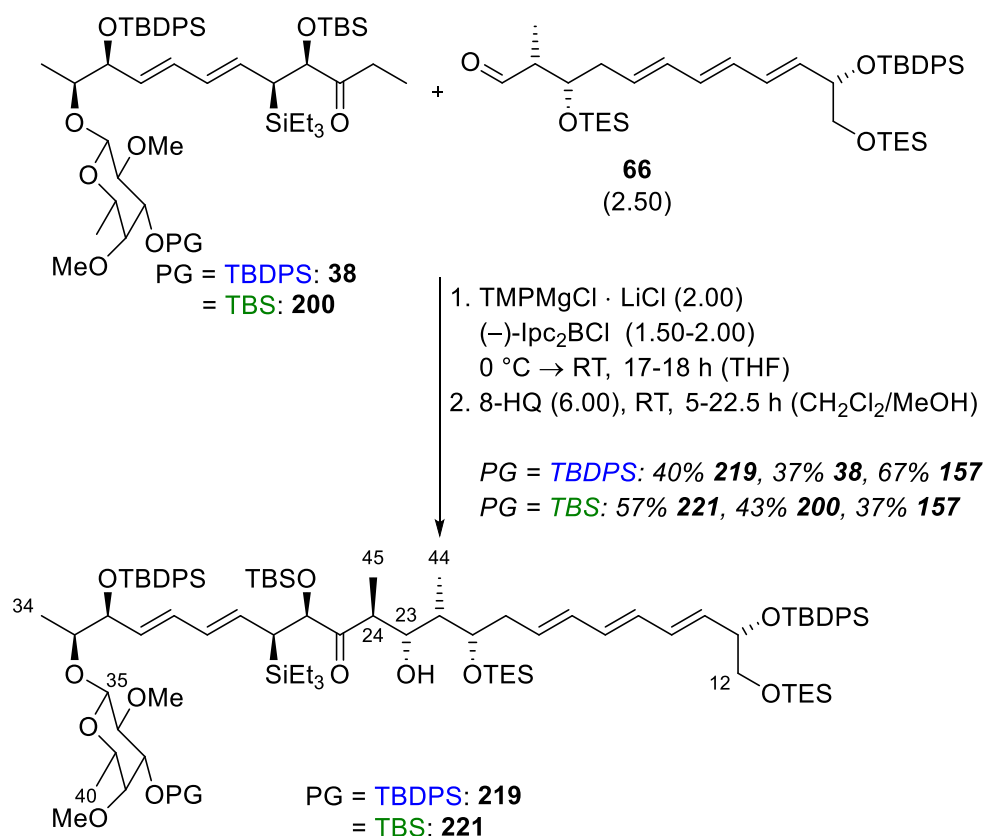
	PG	66	Base	Boran	T	t	Ergebnis
1	TBDPS	(2.20)	TMPMgBr (2.20)	-	0 °C	2 h	<62% 219 (3 Diast.)
2	TBDPS	(1.80)	TMPMgBr (1.80)	-	1. 0 °C; 2. -78 °C → -10 °C	4.5 h	40% 219 (3 Diast.), 9% 38
3	TBDPS	(1.60)	TMPMgBr (1.60)	Bu ₂ BOTf (1.60)	0 °C → RT	3.5 h	30% 219 d.r. 65:19:16, 23% 38
4	TBDPS	(2.50)	TMPMgBr (2.50)	Bu ₂ BOTf (4.00)	-30 °C → 0 °C	19 h	46% 38
5	TBDPS	(2.50)	TMPMgBr (2.50)	Cy ₂ BCl (4.00)	-30 °C → 0 °C	19 h	27% 219 d.r. 78:22, 14% 38
6	TBDPS	(2.00)	TMPMgBr (2.00)	Cy ₂ BCl (3.00)	0 °C	2 h	43% 219 d.r. 89:11, 44% 38
7	TBDPS	(1.80)	TMPMgBr (2.37)	Cy ₂ BCl (2.50)	0 °C	2.5 h	49% 219 d.r. 86:14, 14% 38
8	TBDPS	(1.80)	TMPMgCl · LiCl (2.00)	Cy ₂ BCl (2.50)	0 °C	3 h	38% 219 d.r. 88:12
9	TBDPS	(1.60)	TMPMgCl · LiCl (5.00)	Cy ₂ BCl (5.00)	0 °C	2 h	Keine Reaktion

10	TBDPS	(1.60)	TMPMgCl · LiCl (2.50)	(-)-Ipc ₂ BCl (3.00)	0 °C	2 h	87% 38
11	TBDPS	(3.00)	TMPMgCl · LiCl (1.80)	(-)-Ipc ₂ BCl (2.00)	0 °C	21 h	23% 220 , 12% 219 , d.r. >95:5, 63% 38
12	TBDPS	(3.00)	TMPMgCl · LiCl (2.50)	(-)-Ipc ₂ BCl (2.50)	0 °C → RT	17 h	32% 220 , 22% 219 , d.r. >95:5, 34% 38
13	TBDPS	(2.50)	TMPMgCl · LiCl (2.00)	(-)-Ipc ₂ BCl (2.00)	0 °C → RT	17 h	40% 219 + 220 , d.r. >95:5, 37% 38
14	TBS	(2.50)	TMPMgCl · LiCl (2.00)	(-)-Ipc ₂ BCl (1.50)	0 °C → RT	18 h	57% 221 + 222 , d.r. >95:5, 43% 200

Das Keton **38** wurde zunächst durch Zugabe von frisch hergestelltem TMPMgBr in das Enolat überführt und mit einer äquimolaren Menge des Aldehyds bei 0 °C versetzt. Ein Diastereomergemisch des Aldols **219** konnte mit guter Ausbeute, aber deutlich verunreinigt, erhalten werden (Tabelle 15, Eintrag 1). Die Reaktion wurde erneut mit weniger Äquivalenten der Reaktanden bei tieferer Temperatur durchgeführt, wobei jedoch erneut ein Diastereomergemisch mit moderater Ausbeute isoliert wurde (Tabelle 15, Eintrag 2). Da eine Absenkung der Temperatur keinen positiven Effekt auf die Diastereoselektivität zeigte, wurden im Folgenden Boradditive zugesetzt. Die Verwendung von Dibutylbortriflat zur Synthese sterisch weniger anspruchsvoller, dafür sehr reaktiver Borenolate zeigte jedoch ebenfalls keine Verbesserung der Reaktion (Tabelle 15, Einträge 3-4). Wurde das sterisch anspruchsvollere Dicyclohexylborchlorid bei unterschiedlichen Temperaturen und in variierenden molaren Verhältnissen eingesetzt, so konnte eine deutlich höhere Diastereoselektivität festgestellt werden (Tabelle 15, Einträge 5-8). Ein zu hoher Überschuss des Borreagenzes wirkte sich jedoch negativ auf die erreichbare Ausbeute aus (Tabelle 15, Einträge 5 und 9). Das selbst jeweils direkt vor dem Ansatz herzustellende TMPMgBr konnte durch das kommerziell erhältliche TMPMgCl · LiCl ohne Einbußen bei den Ausbeuten ersetzt werden. Da das mit Dicyclohexylborchlorid maximal erreichbare Diastereomerenverhältnis von 89/11 nicht zufriedenstellend war, wurde zusätzlich der Effekt von (-)-Ipc₂BCl getestet. Wurde dieses in einer Aldolreaktion mit nur 1.60 Äquivalenten Aldehyd **66** in deutlich höherem molarem Überschuss zugesetzt, so wurde jedoch nur dessen Reduktion zum Alkohol **157** beobachtet, der zusammen mit Keton **38** reisoliert werden konnte (Tabelle 15, Eintrag 10). Die Fähigkeit von Ipc₂BCl-Reagenzien zur Reduktion von Carbonylverbindungen ist literaturbekannt und wurde bereits zu deren enantioselektiver Reduktion zu chiralen Alkoholen angewendet.^[113] Um daher eine erfolgreiche Umsetzung des Ketons **38** zu erreichen, ist ein deutlich höherer Überschuss

des Aldehyds **66** vonnöten. Wurden davon 3.00 Äquivalente eingesetzt, so konnten 12% des Aldols **219** ohne nennenswerte Verunreinigung mit anderen Diastereomeren erhalten werden (Tabelle 15, Eintrag 11). Darüber hinaus wurden 63% nicht umgesetztes Keton **38** sowie 23% des Ipc₂B-Aldol-Addukts **220** erhalten, da eine Hydrolyse der B–O-Bindung bei der wässrigen Aufarbeitung nicht vollständig abzulaufen schien. Wurde die Reaktion auf Raumtemperatur erwärmt, so konnte die Gesamtausbeute von **219** und **220** auf 54% erhöht werden (Tabelle 15, Eintrag 12). Der Versuch, die Äquivalente der Reaktanden wieder etwas zu senken, führte zu einem etwas geringeren Umsatz (Tabelle 15, Eintrag 13). Die Anwendung der optimierten Bedingungen auf das TBS-Keton **200** lieferte das Gemisch aus Aldol **221** und Ipc₂B-Aldol-Addukt **222** erneut mit einer guten Ausbeute von 57% (Tabelle 15, Eintrag 14).

Aufgrund der unvollständigen Hydrolyse der Ipc₂B-Aldol-Addukte **220** und **222** musste eine Methode gefunden werden, den C23-Alkohol unter milden Bedingungen freizusetzen. Die literaturbekannten Standardbedingungen unter Verwendung von Wasserstoffperoxid und wässriger Base (Schema 91) eignen sich aufgrund der oxidationsempfindlichen Polyene der hier erhaltenen Aldolprodukte nicht. *H. C. Brown et al.* untersuchten 1992 die Wiederverwendung chiraler Borauxiliare durch milde Abspaltung mittels der komplexierenden Reagenzien 2-Aminoethanol und 8-Hydroxychinolin, was wegen des vollständigen Verzichtes auf Oxidationsmittel als vielversprechend erschien.^[114] Daher wurden diese Bedingungen mit einem etwas erhöhten Überschuss an Reagenzien auf die Ipc₂B-Aldol-Addukte **220** und **222** angewendet.



Schema 93. Aldolreaktion der Ketone **38** und **200** und Aufarbeitung zu den Aldolen **219** und **221**.

Während 2-Aminoethanol keine Umsetzung der Ipc₂B-Aldol-Addukte **220** und **222** bewirkte, gelang durch die Reaktion mit 8-Hydroxychinolin die Abspaltung und Freisetzung des C23-Alkohols. Die Reaktion verlief ausgehend von den Ketonen **38** und **200** mit einer Gesamtausbeute von 40% TBDPS-Aldol **219** und 57% TBS-Aldol **221**. Unter Berücksichtigung der reisolierten Ketone **38** und **200** entsprach dies korrigierten Ausbeuten von 63% und 100% (Schema 93). Darüber hinaus konnten bis zu 67% Alkohol **157** reisoliert werden, der erneut zu Aldehyd **66** umgesetzt werden kann. Trotz weiterer Versuche zur Optimierung konnte leider kein vollständiger Umsatz der Ketone **38** und **200** in der Aldolreaktion erzielt werden, so dass eine Reisolierung der nicht umgesetzten Edukte aus dem komplexen Gemisch unvermeidbar ist. Basierend auf dem reisolierten Material weist die Reaktion allerdings eine gute Massenbilanz auf.

Anschließend erfolgte nun eine Überprüfung der neu gebildeten Stereozentren und somit der postulierten Selektivität. Hierbei war zunächst relevant, ob die Substituenten an C23 und C24 tatsächlich die gewünschte *anti*-Konfiguration aufweisen. Dies wurde mittels NMR-Spektroskopie aufgeklärt, wozu eine ausführliche Studie von *D. E. Ward et al.* existiert.^[115]

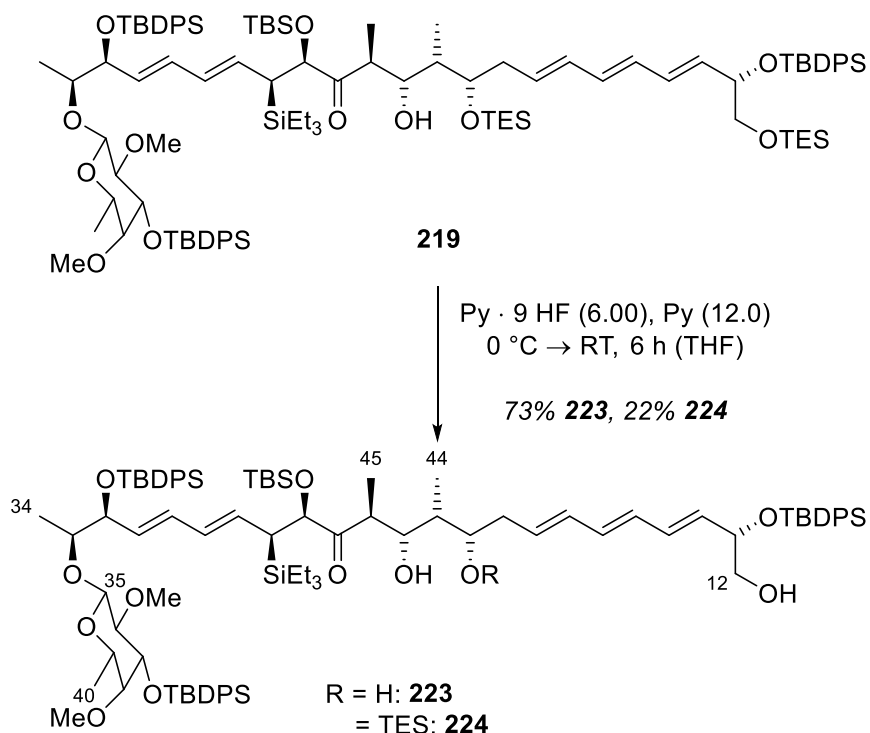
aldol adduct	$^3J_{H6-H7}$ (Hz)	$^3J_{H7-H8}$ (Hz)	δ_C CH ₃ C-6	$\Delta\delta_C$ (C7/CH ₃ C-6) ^a	$\Delta\delta_C$ (C6/C8) ^b	$\Delta\delta_C$ (C9/C9') ^c
21as–24as	2–2.5	8.5–9	7.9–9.3	67.4–69.1	14.2–17.7	0.4–0.6
21ss–24ss	1–1.5	9–9.5	7.9–9.3	66.8–67.8	15.1–18.6	0.9–1.2
21sa–24sa	8–8.5	3–4	13.5–14.8	61.6–64.4	18.9–21.7	5.1–5.9
21aa–24aa	6–7.5	4.5–5	13.4–14.2	63.9–64.9	15.9–19.8	4.3–4.7

Abbildung 15. Studie von D. E. Ward et al. zu NMR-spektroskopischen Eigenschaften von Aldolen.^[115]

Relevant zur Analyse des vorliegenden Aldols sind die blau umrahmten Verbindungen (Abbildung 15), da diese eine *anti*-Konfiguration der in der Aldolreaktion neu gebildeten Stereozentren besitzen. Aufgrund der bevorzugten Rotationsisomere und der daraus resultierenden Winkel zwischen koppelnden Protonen ergeben sich stark unterschiedliche 3J -Kopplungskonstanten der *syn*- und *anti*-Aldolprodukte. Die entsprechenden Werte betragen für Aldol **219** $^3J_{H23-H24} \equiv ^3J_{H6-H7} = 9.7$ Hz und $^3J_{H22-H23} \equiv ^3J_{H7-H8} \approx 0$ Hz. Der Vergleich mit Abbildung 15 ergibt übereinstimmend anhand der großen Kopplungskonstante zwischen H6 und H7 sowie der kleinen Kopplungskonstante zwischen H7 und H8 einen Hinweis auf die gebildete *anti*-Konfiguration. Die ^{13}C -Verschiebung der C45-Methylgruppe beträgt für Aldol **219** $\delta_C \text{Me45} \equiv \delta_C \text{Me-C6} = 13.8$ ppm sowie die Differenz der ^{13}C -Verschiebungen $\Delta\delta_C \text{C23/Me45} \equiv \Delta\delta_C \text{C7/Me-C6} = 64.1$ ppm. Diese Werte lassen sich wiederum sehr gut dem *anti*-Aldolprodukt zuordnen. Für die beiden verbliebenen Parameter $\Delta\delta_C \text{C22/C24} \equiv \Delta\delta_C \text{C6/C8}$ und $\Delta\delta_C \text{C21/Me44} \equiv \Delta\delta_C \text{C9/C9'}$ ist aufgrund der stark unterschiedlichen chemischen Umgebung kein sinnvoller Vergleich mit der Studie möglich, allerdings handelt es sich hier auch um weniger eindeutige Werte in größerem Abstand von den gebildeten Stereozentren. Aus den Ergebnissen der NMR-Analytik lässt sich der eindeutige Schluss ziehen, dass es sich bei den gebildeten Aldolen **219** und **221** tatsächlich um *anti*-Aldolprodukte handelt.

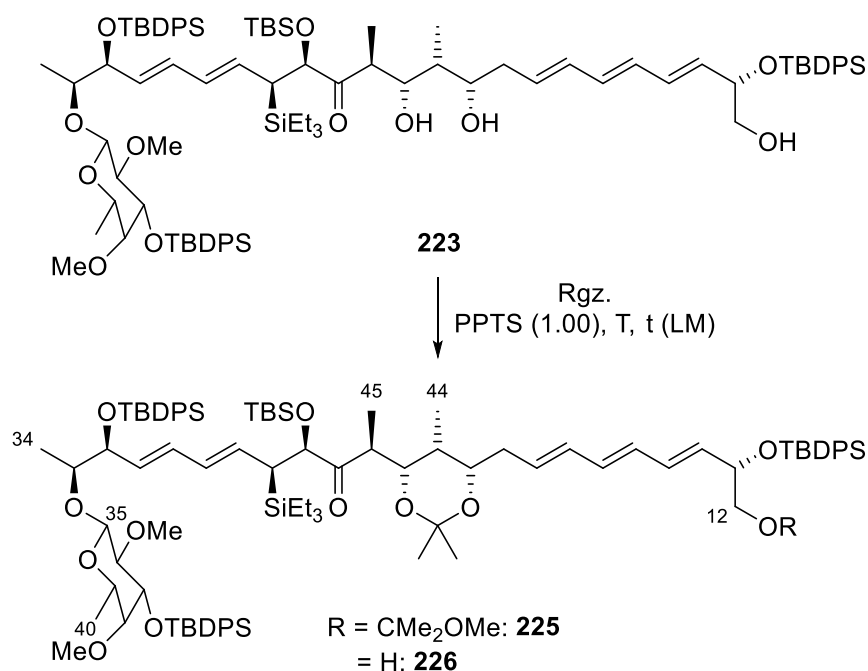
Im Anschluss sollte die Frage geklärt werden, ob die korrekte C22-C23-*syn*- oder die unerwünschte C22-C23-*anti*-Konfiguration aufgebaut wurde. Diese entsprechen den beiden

möglichen *anti*-Aldolprodukten, die sich anhand der NMR-Daten nur unzureichend differenzieren lassen. Um diese Bestimmung zu ermöglichen, sollten die C21- und C23-Alkohole in ein cyclisches Acetal überführt werden, das durch die rigide Konformation und daraus folgende definierte Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen der NMR-Signale eine Vergleichbarkeit mit literaturbekannten Verbindungen ermöglicht.^[116]



Schema 94. Doppelte TES-Entschützung des Aldols **219** zu Triol **223**.

Zunächst musste die TES-Schutzgruppe am C21-Alkohol von Aldol **219** entfernt werden. Die Umsetzung mit PPTS in Dichlormethan/Methanol führte zur Bildung von Isomeren des Produkts **223**, die vermutlich auf eine Migration des C13-TBDPS-Ethers zurückzuführen ist. Wurde Aldol **219** dagegen mit HF/Pyridin unter gepufferten Bedingungen versetzt, so konnte Triol **223** neben etwas einfach entschütztem Diol **224** mit sehr guter Ausbeute erhalten werden (Schema 94).

Tabelle 16. Versuche zur Acetalbildung ausgehend von Triol **223**.

	Rgz.	T	t	LM	Ergebnis
1	2,2-Dimethoxypropan (30.0)	0 °C → RT	5.5 h	CH ₂ Cl ₂	< 34% 225
2	2,2-Dimethoxypropan (20.0)	0 °C → RT	4.5 h	CH ₂ Cl ₂	51% 226
3	2-Methoxypropen (10.0)	RT	2.5 h	CH ₂ Cl ₂	39% 225
4	2-Methoxypropen (10.0)	RT	1.5 h	Me ₂ CO	64% 225 (roh: quant.)

Die Synthese des C21-C23-Acetonids wurde zunächst durch Umsetzung von Triol **223** mit 2,2-Dimethoxypropan in Dichlormethan getestet. Hierbei konnten 34% verunreinigtes Diacetonid **225** isoliert werden (Tabelle 16, Eintrag 1). Interessanterweise zeigt auch der primäre Alkohol eine Reaktivität gegenüber 2,2-Dimethoxypropan, allerdings ist das C12-Acetonid anfällig gegenüber Hydrolyse und zeigt auch eine langsame Zersetzung während der Säulenchromatographie. Da dies erst später festgestellt wurde, konnte vermutlich entstandener Alkohol **226** nicht isoliert werden. Um die Verunreinigung des Produkts etwas zu verringern, wurden weniger Äquivalente des Reagenzes eingesetzt. Aufgrund der langsameren Aufarbeitung konnte hier nur ebenfalls verunreinigter Alkohol **226** nach der Säulenchromatographie erhalten werden (Tabelle 16, Eintrag 2). Um eine Verunreinigung mit verbliebenem, schwer abtrennbarem Reagenz sowie mögliche Nebenreaktionen durch entstandenes Methanol zu verhindern, wurde als alternatives Reagenz 2-Methoxypropen

eingesetzt. Die Reaktion lieferte in Dichlormethan 39% und in Aceton 64% des wesentlich saubereren Diacetonids **225**, das die Aufklärung der C22- und C23-Stereozentren ermöglichte (Tabelle 16, Einträge 3-4).

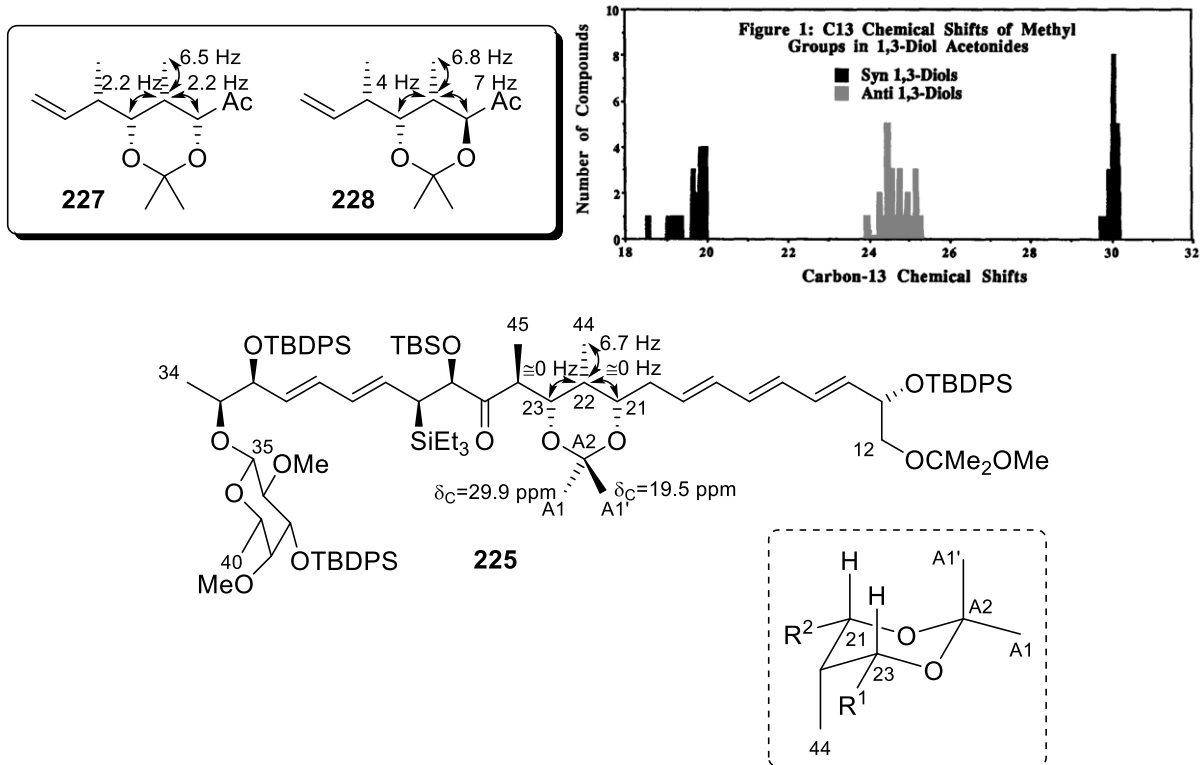
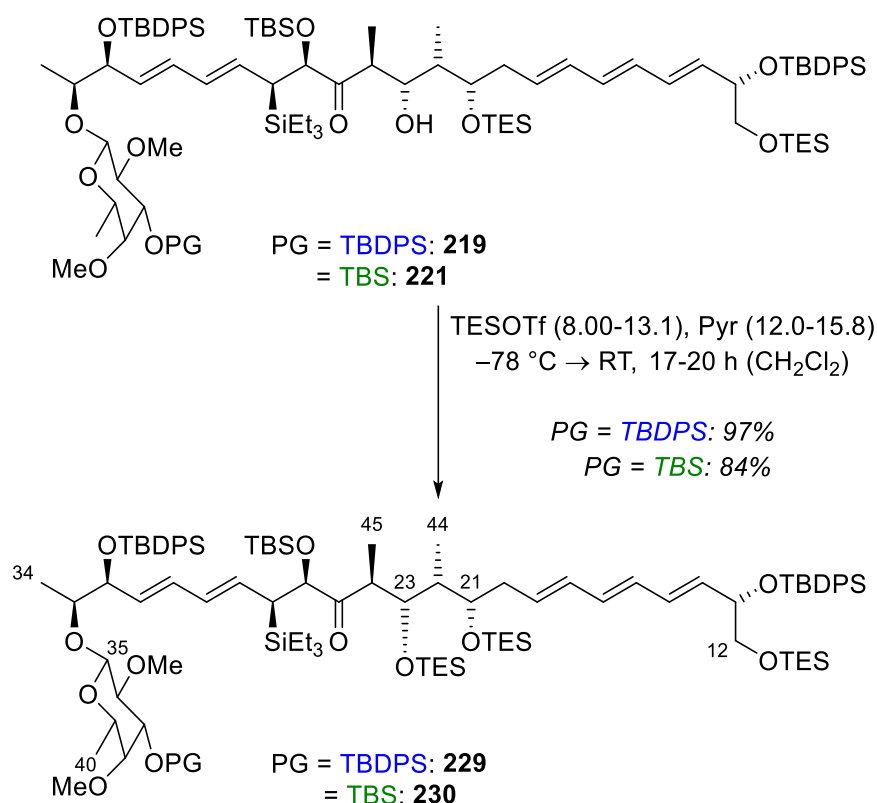


Abbildung 16. Analyse der NMR-Daten des Acetonids **225** und Vergleich mit Literaturwerten.^[116]

Zunächst wurden die benötigten Kopplungskonstanten $^3J_{H_{21}-H_{22}} = 0 \text{ Hz}$, $^3J_{H_{22}-H_{23}} = 0 \text{ Hz}$ und $^3J_{H_{22}-Me_{44}} = 6.7 \text{ Hz}$ bestimmt (Abbildung 16). Die fehlenden beziehungsweise sehr kleinen 3J -Kopplungskonstanten zwischen H21 und H22 sowie H22 und H23 in Acetonid **225** ist in Übereinstimmung mit Literaturbeispielen, die beispielsweise für *syn*-Acetonid **227** ebenfalls kleine Werte von 2.2 Hz, für *anti*-Acetonid **228** dagegen deutlich größere Werte von 4 Hz und 7 Hz angeben.^[116] Die Kopplung zwischen H22 und CH₃44 erlaubt keine Rückschlüsse auf die Konfiguration. Sehr aufschlussreich dagegen sind die chemischen ¹³C-Verschiebungen der Methylgruppen des C21-C23-Acetonids von 19.5 ppm und 29.9 ppm. Diese wurden bereits 1990 in einer umfassenden Studie von *S. D. Rychnovsky* als ausgezeichnete Marker für die Konfigurationsbestimmung von 1,3-Diolen identifiziert.^[116a] Während *anti*-1,3-Diolacetonide, die in einer *Twist*-Konformation vorliegen, eine chemische Verschiebung der ¹³C-Signale beider Methylgruppen im Bereich 24-26 ppm aufweisen, zeigen die Methylgruppen der *syn*-1,3-Diolacetonide sehr unterschiedliche chemische Verschiebungen in den Bereichen um 20 ppm der axialen Methylgruppe und 30 ppm der äquatorialen Methylgruppe. Dieser Unterschied

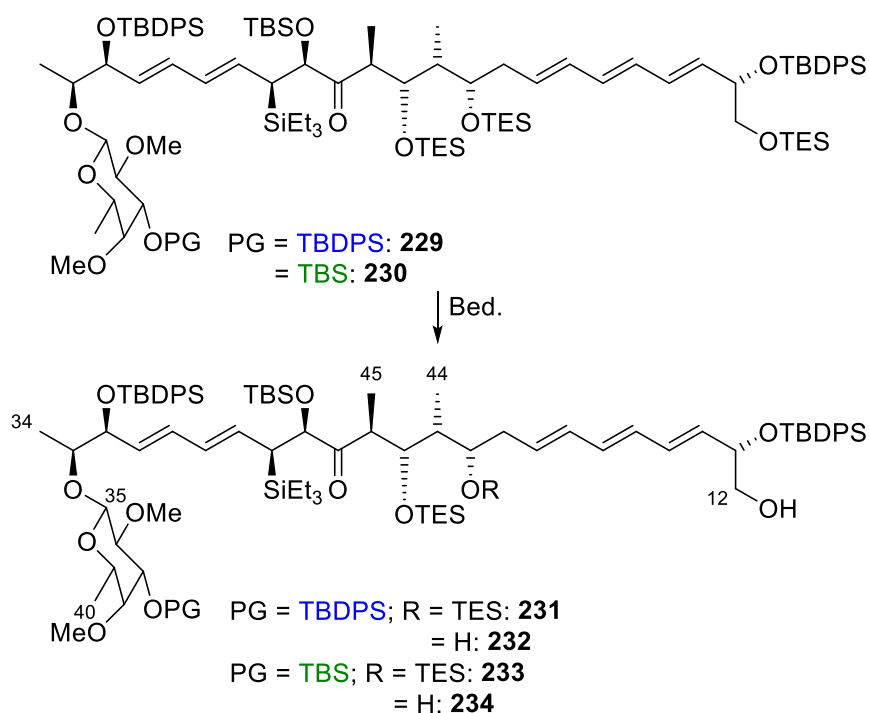
ist auf die stark bevorzugte Bildung eines konformationsstabilen Sessels in *syn*-1,3-Diolacetoniden zurückzuführen. Die von Acetonid **225** gewonnenen NMR-Daten beweisen eindeutig die C21-C23-*syn*-Konfiguration der Stereozentren. Sie erlauben in Kombination mit den aus Abbildung 15 gewonnenen Informationen die Schlussfolgerung, dass die in dieser Arbeit durchgeführten Aldolreaktionen die Synthese der Aldole **219** und **221** tatsächlich mit der vorhergesagten Konfiguration der neu entstandenen Stereozentren ermöglichen. In diesem Rahmen konnte auch die Eignung der Ipc₂B-Auxiliare in der Aldolreaktion von Ethylketonen, die bisher in der Literatur nicht bekannt war, nachgewiesen werden.

5.6. Das C1-C40-Kohlenstoffgerüst und Versuche zur Macrolactonisierung



Schema 95. TES-Schätzung der Aldole **219** und **221** zu den TES-Ethern **229** und **230**.

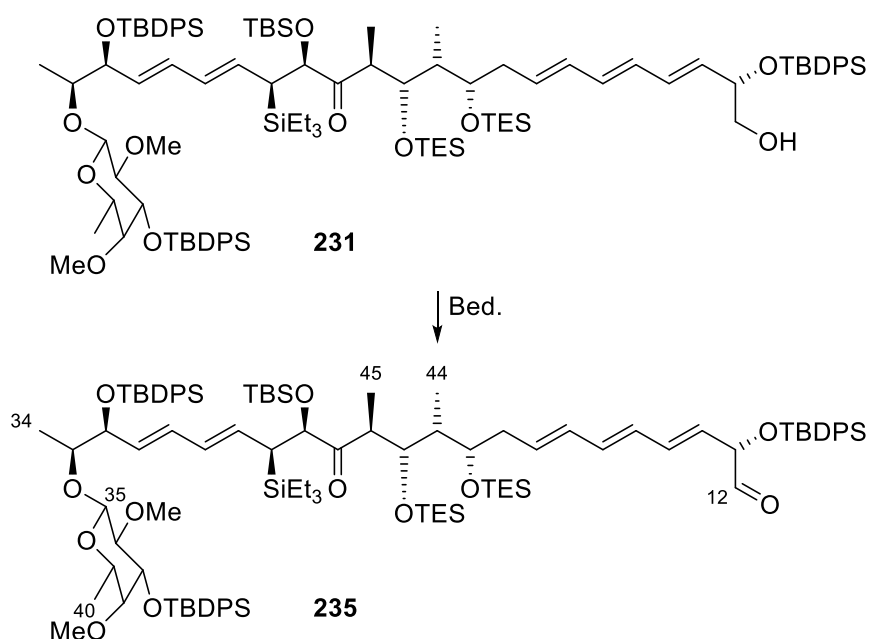
Der sterisch gehinderte sekundäre C23-Alkohol sollte nun als Silylether geschützt werden. Die Einführung einer TBS-Schutzgruppe schlug fehl, da hierbei auch eine Migration des C21-TES-Ethers auf den C23-Alkohol als Nebenreaktion auftrat und die konstitutionsisomeren Produkte nicht trennbar waren. Daher wurden die Alkohole **219** und **221** durch den Einsatz des sehr reaktiven TES-Trifluormethansulfonats in sehr guten Ausbeuten als TES-Ether **229** und **230** geschützt (Schema 95). Die auf einer späteren Stufe geplante selektive Entschätzung des C21-TES-Ethers sollte dennoch durch dessen geringere sterische Hinderung gegenüber dem C23-TES-Ether möglich sein.

Tabelle 17. Selektive primäre Entschützung der TES-Ether **229** und **230**.

PG	Rgz.	T	t	LM	Ergebnis
1 TBDPS	PPTS (3.00)	-20 °C	5 h	CH ₂ Cl ₂ /MeOH 10/1	51% 231 , 41% 229
2 TBDPS	PPTS (0.20)	0 °C	4.5 h	CH ₂ Cl ₂ /MeOH 1/1	70% 232
3 TBDPS	Py · 9 HF (2.00), Py (4.00)	0 °C	4 h	THF	53% 231 , 44% 232
4 TBDPS	Py · 9 HF (3.98), Py (8.70)	-78 °C → 0 °C	7 h	Et ₂ O/THF 1/1	90% 231
5 TBS	Py · 9 HF (3.80), Py (8.00)	0 °C	2 h	Et ₂ O/THF 1/1	79% 233 , 18% 234

Zunächst musste nun jedoch der primäre C12-TES-Ether in den Silylethern **229** und **230** selektiv gegenüber den beiden sekundären TES-Ethern an C21 und C23 abgespalten werden. Wurde hierzu PPTS bei -20 °C in einem Gemisch aus Dichlormethan/Methanol = 10/1 eingesetzt, konnte neben einer moderaten Ausbeute des Produkts **231** nicht umgesetztes Edukt reisoliert werden (Tabelle 17, Eintrag 1).^[93] Wurden die Bedingungen durch Erhöhung der Temperatur und Verwendung eines polareren Lösungsmittelgemisches verschärft, so konnte das doppelt entschützte Diol **232** mit guter Ausbeute erhalten werden (Tabelle 17, Eintrag 2).^[63a] Daher wurde stattdessen das bereits in der Synthese des C12-C23-Alkohols **161** (Schema 75) verwendete gepufferte HF/Pyridin verwendet. Wurde dieses in Tetrahydrofuran eingesetzt, so wurde ein Gemisch aus dem gewünschten Alkohol **231** und dem Diol **232** erhalten (Tabelle

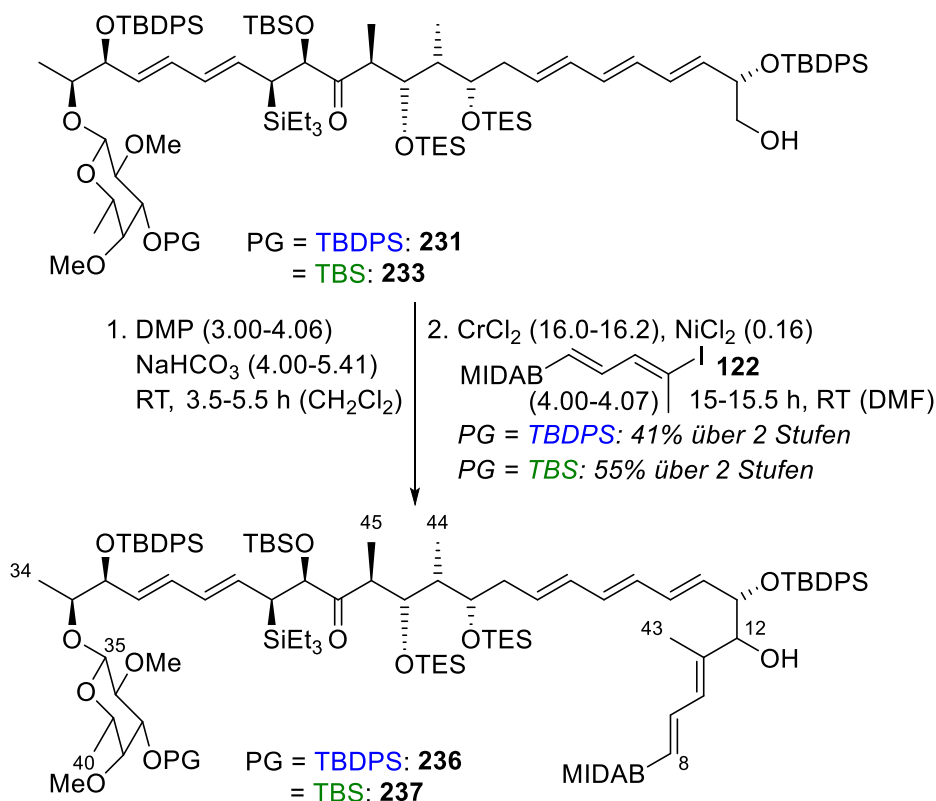
17, Eintrag 3). Die Durchführung der Reaktion in einem Gemisch Diethylether/Tetrahydrofuran = 1/1 dagegen lieferte selektiv den Alkohol **231** in ausgezeichneter Ausbeute (Tabelle 17, Eintrag 4). Wurde das TBS-Derivat **230** umgesetzt, so konnten unter denselben Bedingungen 79% Alkohol **233** sowie 18% Diol **234** erhalten werden (Tabelle 17, Eintrag 5).

Tabelle 18. Oxidation des Alkohols **231** zu Aldehyd **235**.

	Rgz.	T	t	LM	Ergebnis
1	IBX (2.00)	RT	1.5 h	DMSO	Zersetzung
2	(COCl) ₂ (4.00), DMSO (8.00), NEt ₃ (12.0)	-78 °C → 0 °C	3 h	CH ₂ Cl ₂	Zersetzung
3	DMP (2.00), Pyr (5.00)	RT	7 h	CH ₂ Cl ₂	Zersetzung
4	DMP (3.00), NaHCO ₃ (4.00)	RT	3.5 h	CH ₂ Cl ₂	quant. 235

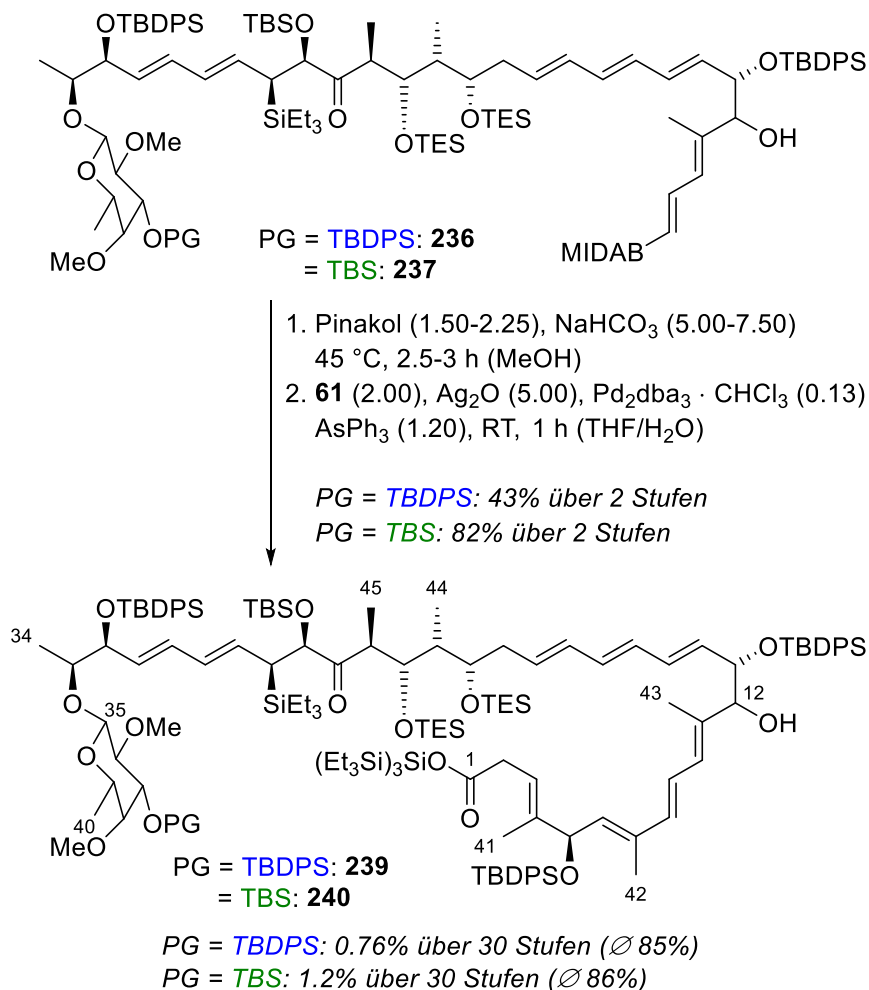
Die C12-Hydroxygruppe von Alkohol **231** sollte zunächst nach den von *T. Judt* für die Oxidation dieser Position verwendeten Bedingungen mit IBX oxidiert werden, jedoch führte dies lediglich zur vollständigen Zersetzung des Edukts (Tabelle 18, Eintrag 1).^[43] Auch die Umsetzung von Alkohol **231** unter *Swern*-Bedingungen oder mit *Dess-Martin*-Periodinan und Pyridin resultierte ergab kein Produkt (Tabelle 18, Einträge 2-3). Wurde dagegen das Pyridin durch Natriumhydrogencarbonat ersetzt, konnte der Aldehyd **235** in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Analog zur Oxidation der C12-C23-Alkohole **157** (Schema 73) und **161** (Schema 76) erwies sich die Verwendung von DMP und Natriumhydrogencarbonat als äußerst

zuverlässige Methode. Der Aldehyd **235** zeigte Zersetzung während der Säulenchromatographie und musste daher ohne Aufreinigung in der darauffolgenden *NHK*-Addition umgesetzt werden.



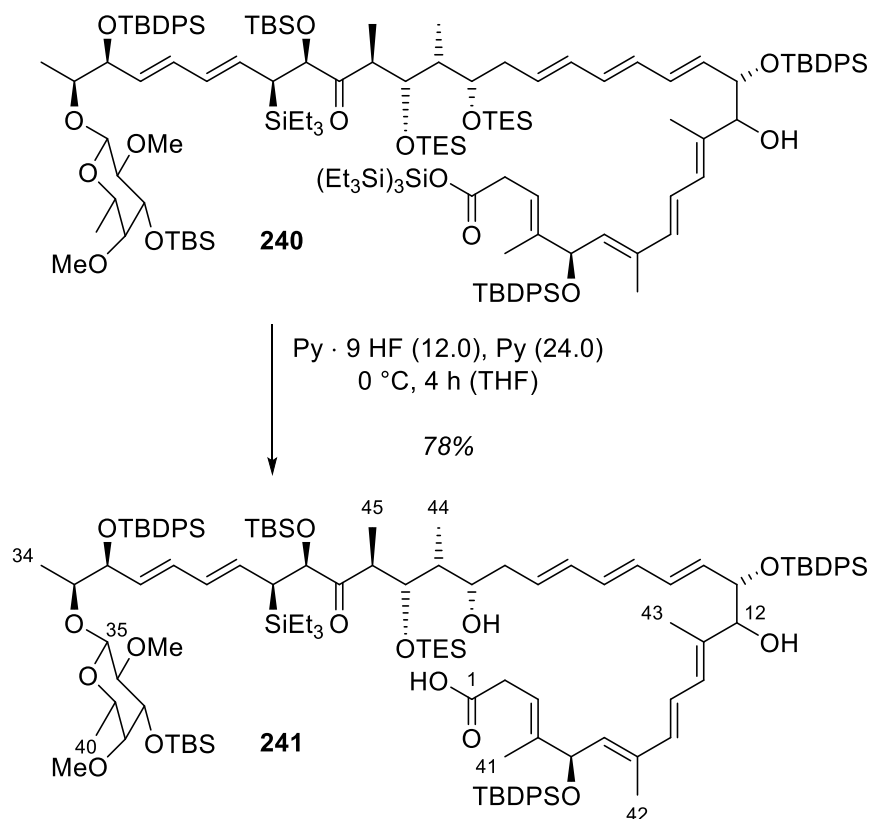
Schema 96. Oxidation der Alkohole **231** und **233** sowie *NHK*-Addition zu den Boronaten **236** und **237**.

Die optimierten Bedingungen der Oxidation wurden neben Alkohol **231** auch auf den TBS-Alkohol **233** angewendet und anschließend die entstandenen Aldehyde **235** und **238** direkt unter den bereits erprobten *NHK*-Bedingungen mit Dienyliodid **122** umgesetzt. Die Boronate **236** und **237** konnten mit moderaten Ausbeuten von 41% und 55% über zwei Stufen isoliert werden (Schema 96).



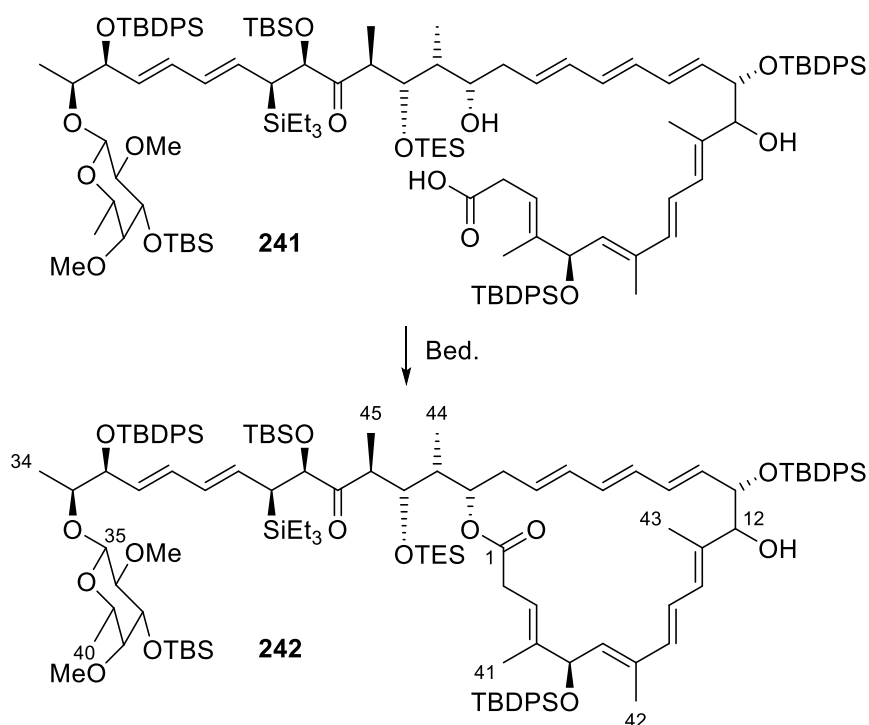
Schema 97. Suzuki-Kreuzkupplung der Boronate **236** und **237** zu den Supersilylestern **239** und **240**.

Die Aktivierung der MIDA-Boronate **236** und **237** mit Pinakol und anschließende *Suzuki*-Kupplung mit Vinyliodid **61** unter ebenfalls bereits erprobten Bedingungen ermöglichte die Synthese der C1-C40-Supersilylester **239** und **240**. Das TBDPS-Kupplungsprodukt **239** konnte hierbei mit einer moderaten Ausbeute von 43% über zwei Stufen erhalten werden, wohingegen das TBS-Derivat **240** mit einer sehr guten Ausbeute von bis zu 82% isoliert wurde (Schema 97). Die bessere Ausbeute ist vermutlich neben einer deutlich höheren Reinheit des eingesetzten Vinyliodids **61** auf die nicht-wässrige Aufarbeitung der Reaktion mittels direkter Filtration über SiO₂ zurückzuführen. Außerdem konnte die *Suzuki*-Kupplung ausgehend von Boronat **236** nur in deutlich kleinerem Maßstab getestet werden, weshalb eine Weiterführung der Synthese auch nur ausgehend von dem TBS-Supersilylester **240** sinnvoll erschien. Ausgehend von D-Galactose (**21**) konnten die C1-C40-Supersilylester **239** und **240** mit einer Gesamtausbeute von 0.76% für das TBDPS-Derivat sowie 1.2% für das TBS-Derivat über jeweils 30 Stufen synthetisiert werden. Die mittlere Ausbeute lag auf dieser Syntheseroute bei sehr guten Ø85% beziehungsweise Ø86%.



Schema 98. Selektive Entschützung des C21-TES-Ethers und Supersilylesters von **240**.

Die selektive Entschützung des sekundären C21-TES-Ethers in Kombination mit der Entfernung des Supersilylesters ausgehend von **240** gelang durch die Entschützung mit gepuffertem HF/Pyridin mit einer, in Anbetracht der Komplexität der Reaktion, ausgezeichneten Ausbeute von 78% an C1-C40-Hydroxycarbonsäure **241** (Schema 98). Davon ausgehend wurde nun der Ringschluss des 22-gliedrigen Macrolactons getestet.

Tabelle 19. Versuche zur Macrolactonisierung der C1-40-Hydroxycarbonsäure **241**.

	Rgz.	T	t	LM	Ergebnis
1	NEt ₃ (1.50), 2,4,6-Cl ₃ BzCl (1.50), DMAP (4.00)	RT	24 h	PhMe	37% 241
2	NEt ₃ (1.50), 2,4,6-Cl ₃ BzCl (1.50), DMAP (4.00)	70 °C	19 h	PhMe	Keine Reaktion
3	NEt ₃ (1.50), 2,4,6-Cl ₃ BzCl (1.50), DMAP (4.00)	111 °C	72 h	PhMe	Keine Reaktion
4	NEt ₃ (1.50), 2,4,6-Cl ₃ BzCl (1.50), DMAP (4.00)	RT	18 h	PhMe/ THF	Keine Reaktion
5	ⁱ Pr ₂ NEt (4.00), 2,4,6-Cl ₃ BzCl (2.00), DMAP (1.00)	RT	24 h	CH ₂ Cl ₂	Keine Reaktion
6	ⁱ Pr ₂ NH (4.00), 2,4,6-Cl ₃ BzCl (2.00), DMAP (1.00)	RT	24 h	CH ₂ Cl ₂	Keine Reaktion
7	MNBA (2.00), DMAP (1.00)	RT	16 h	CH ₂ Cl ₂	Keine Reaktion
8	PySSPy (1.60), PPh ₃ (1.60)	RT	17 h	PhMe	quant. Thioester
9	Eintrag 8; + AgOTf (1.80)	RT	2 h	PhMe	Keine Reaktion
10	Eintrag 8 (isoliert); + AgOTf (2.00)	RT	2 h	PhMe	Keine Reaktion
11	Eintrag 8 (isoliert); + AgBF ₄ (2.00)	RT	2 h	PhMe	Keine Reaktion
12	NEt ₃ (1.80), 2,4,6-Cl ₃ BzCl (1.80), DMAP (4.00), TBAOAc (6.00)	RT	26 h	PhMe/ THF	Zersetzung, 36% 241

13	NEt ₃ (1.80), 2,4,6-Cl ₃ BzCl (1.80), DMAP (4.00), K ₂ CO ₃ (3.50), 18c6 (7.00)	RT	26 h	PhMe	Zersetzung, 38% 241
14	TFFH (1.10), Lut (4.00), NEt ₃ (2.20)	RT	26 h	CH ₂ Cl ₂	Keine Reaktion

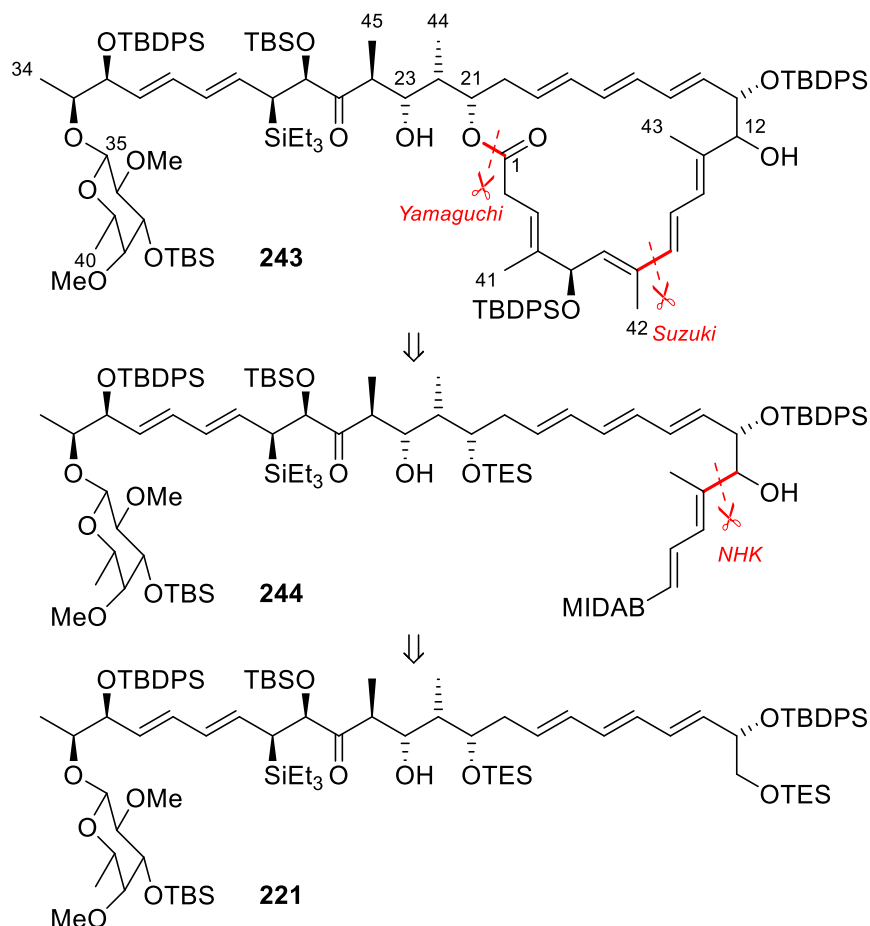
Der Ringschluss sollte zunächst unter den *Yamaguchi*-Standardbedingungen getestet werden, die auch schon bei der Synthese des Modelllactons **158** zum Einsatz kamen (Schema 77). Nach Vorschrift erfolgt zunächst eine Synthese des Anhydrids gefolgt von dessen langsamer Zugabe zu einer DMAP-Lösung. Doch leider konnte weder bei Raumtemperatur noch bei einer Erhöhung der Temperatur bis zu refluxierendem Toluol ein Umsatz zum Macrolacton **242** beobachtet werden (Tabelle 19, Einträge 1-3). Interessanterweise fand jedoch auch keine Zersetzung des C1-C40-Fragments statt, die moderate reisolierte Menge an eingesetzter Carbonsäure **241** ist auf Schwierigkeiten bei der Isolierung zurückzuführen. Um zu überprüfen, ob die Aktivierung zum Anhydrid tatsächlich erfolgt, wurde zu dem Reaktionsgemisch ein Überschuss Methanol zugegeben. Die anschließende massenspektrometrische Analyse zeigte die Bildung des Methylesters unter annähernd vollständigem Umsatz des Edukts und erlaubte somit den Ausschluss der Carbonsäureaktivierung als limitierenden Faktor. Weitere Variationen der *Yamaguchi*-Reaktionsbedingungen durch Verwendung eines Toluol/Tetrahydrofuran-Gemisches oder alternativer Basen in Dichlormethan-Lösung zeigten ebenfalls keinen Erfolg (Tabelle 19, Einträge 4-6).^[117] Die Bildung eines analogen Anhydrids unter *Shiina*-Bedingungen mittels 2-Methyl-6-nitrobenzoesäureanhydrid (MNBA) ergab auch keinen Umsatz des Edukts (Tabelle 19, Eintrag 7).^[118] *E. J. Corey* und *K. C. Nicolaou* entwickelten 1974 eine Methode zur milden Synthese von Macroliden über einen intermediären 2-Pyridylthioester.^[119] Die Macrolactonisierung kann je nach Reaktivität des korrespondierenden Alkohols anschließend spontan erfolgen oder die Zugabe thiophiler Metallsalze erfordern, die ebenfalls eine Vorkoordination des Alkohols in räumlicher Nähe des Thioesters bewirken.^[117a,120] Die Aktivierung der Carbonsäure **241** als Thioester gelang ohne erkennbare Nebenreaktion, eine spontane Macrolactonisierung des Thioesters trat jedoch nicht ein (Tabelle 19, Eintrag 8). Wurde zu diesem Reaktionsgemisch Silber(I)-trifluormethansulfonat zugegeben, so konnte jedoch kein weiterer Umsatz beobachtet werden (Tabelle 19, Eintrag 9). Ebenso zeigte der isolierte Thioester keine Reaktion bei der Zugabe von Silbersalzen (Tabelle 19, Einträge 10-11). Die geringe Reaktivität des C21-Alkohols gegenüber allen eingesetzten aktivierten Säurederivaten ist vermutlich auf die starke sterische Hinderung zurückzuführen, die insbesondere durch den benachbarten C23-TES-Ether auftritt und eventuell sowohl eine Deprotonierung durch die zugesetzte Base als auch die Annäherung

des Elektrophils unterbindet. Daher sollte die Nucleophilie des C21-Alkohols durch die Verwendung einer kleineren Base erhöht werden. Der Zusatz von Tetrabutylammoniumacetat (TBAOAc) beziehungsweise einer Kombination aus Kaliumcarbonat und 18-Krone-6 führte jedoch lediglich zur teilweisen Zersetzung des Edukts **241** ohne Bildung des Macrolactons **242** (Tabelle 19, Einträge 12-13). Um alternativ den sterischen Anspruch des Elektrophils zu verringern, sollte der Einsatz von Säurefluoriden geprüft werden, der bisher jedoch nur in der Peptidsynthese literaturbekannt ist.^[121] Die Umsetzung mit Tetramethylfluoroformamidiniumhexafluorophosphat (TFFH) lieferte jedoch ebenfalls kein Macrolacton **242** (Tabelle 19, Eintrag 14).

Eine Macrolactonisierung ausgehend von Hydroxycarbonsäure **241** scheint unter den getesteten nicht möglich zu sein. Die sterische Hinderung durch den C23-TES-Ether und möglicherweise auch konformative Probleme bei der Annäherung der reaktiven Zentren verhindern eine erfolgreiche Verknüpfung. Versuche zur Entschützung des C23-TES-Ethers mittels HF/Pyridin oder PPTS schlugen fehl, da neben der reisolierten Carbonsäure **241** lediglich Zersetzung zu beobachten war. Daher musste ausgehend von früheren Intermediaten eine alternative Syntheseroute entwickelt werden.

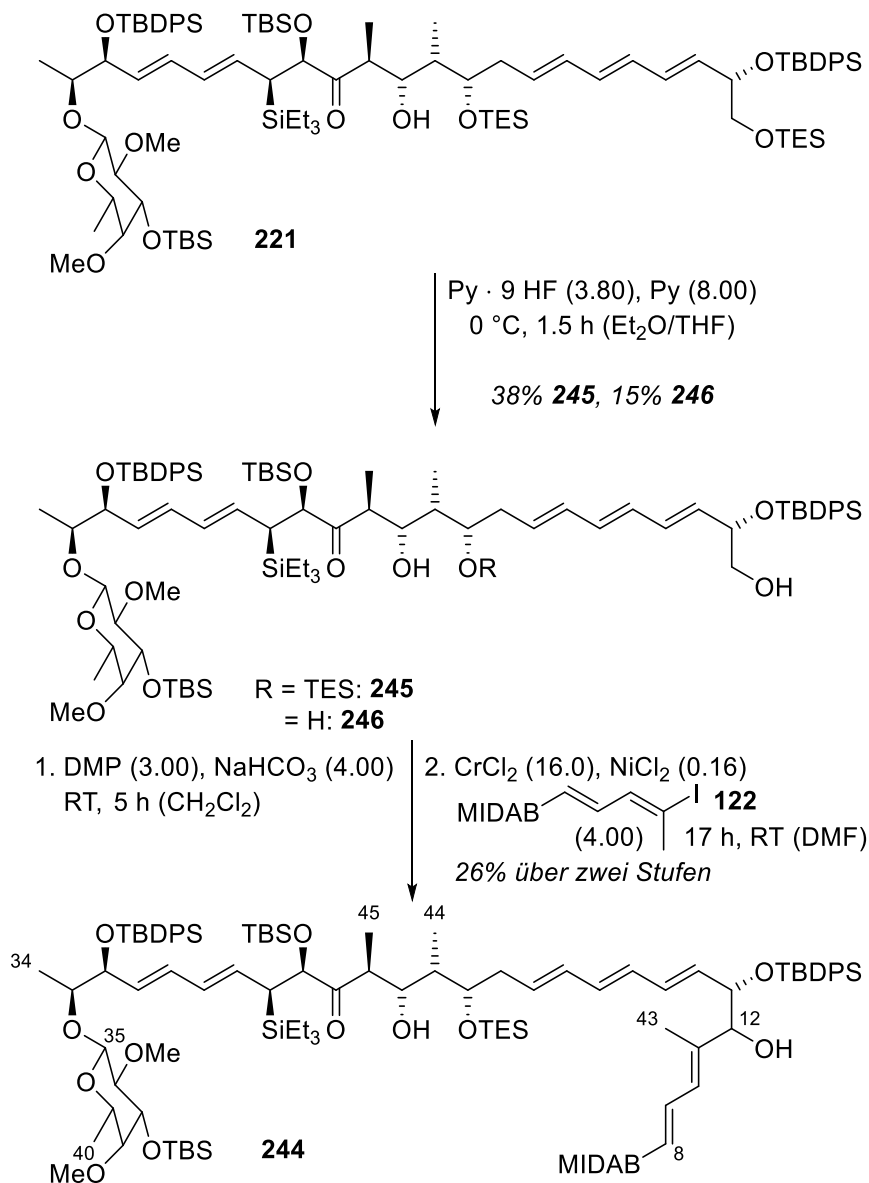
5.7. Alternative Ansätze zur Synthese des Macrolactons

Bei der Verwendung eines freien C21-C23-1,3-Diols wäre aufgrund der besseren Zugänglichkeit des C21-Alkohols dessen selektive Veresterung gegenüber der unerwünschten Reaktion des C23-Alkohols zu erwarten.



Schema 99. Retrosynthese des Macrolactons **243** zu Aldol **221**.

Das entsprechende Macrolacton **243** sollte ausgehend von Aldol **221** hergestellt werden (Schema 99). Die Retrosynthese verläuft analog zur ursprünglichen Planung, beinhaltet jedoch keine TES-Schätzung des C23-Alkohols nach der Aldolreaktion. Mögliche Hürden der Synthese könnten die selektive Oxidation des C12-Alkohols vor der *NHK*-Addition zu Boronat **244** in Gegenwart des freien C23-Alkohols sowie die basischen Bedingungen der *Suzuki*-Kupplung darstellen, die eine Retroaldolreaktion zwischen C23 und C24 hervorrufen könnten.



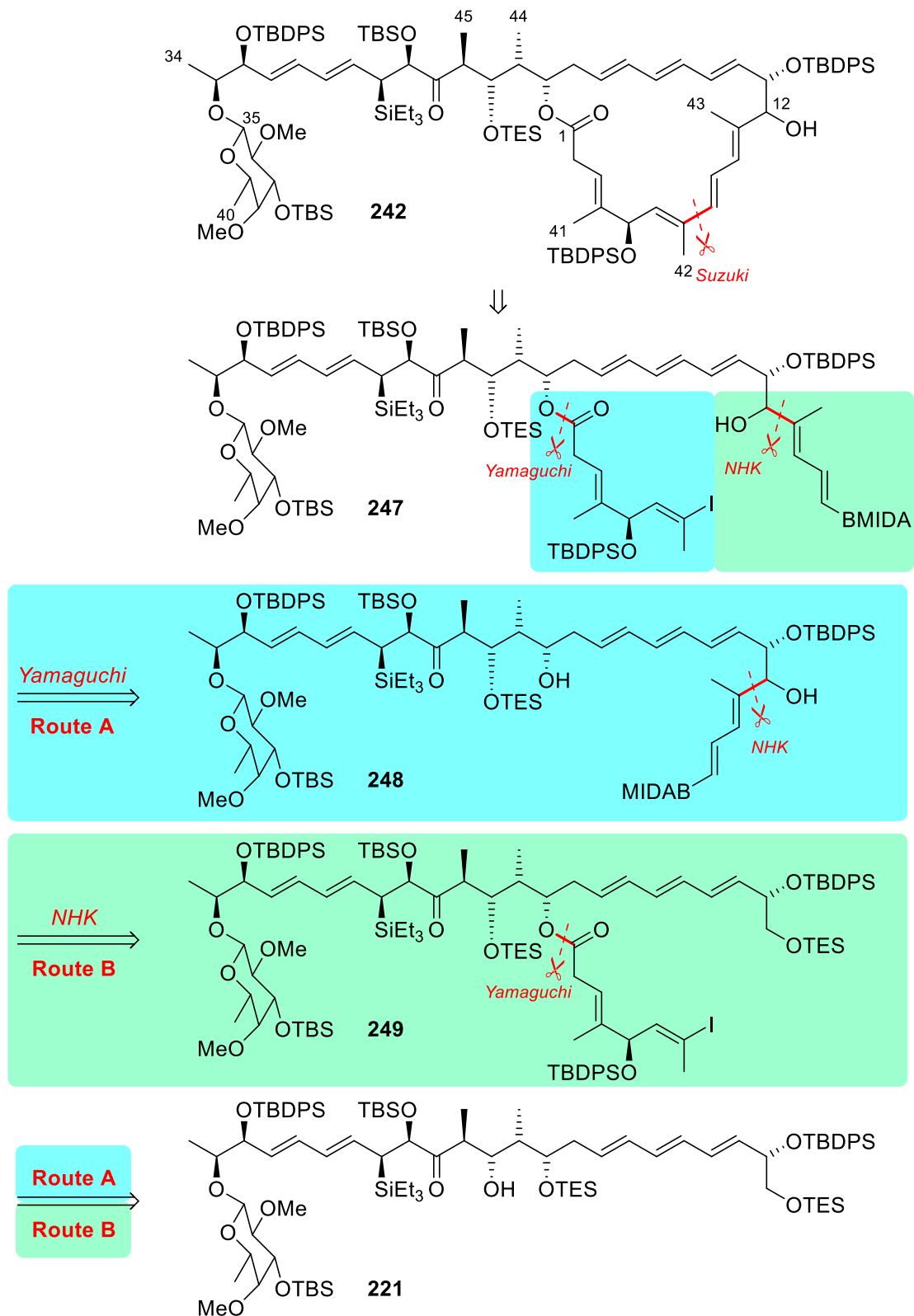
Schema 100. Dreistufige Synthese von Boronat **244** ausgehend von Aldol **221**.

Aldol **221** wurde den optimierten Bedingungen der selektiven Entschützung des C12-TES-Ethers unterworfen, woraufhin jedoch nur eine geringe Ausbeute des gewünschten Diols **245** neben etwas Triol **246** erhalten werden konnte. Diol **245** wurde daraufhin in der zweistufigen Sequenz aus *Dess-Martin*-Oxidation und *NHK*-Addition des Dienyliodids **122** eingesetzt, aus der mit ebenfalls eher geringer Ausbeute von 26% über zwei Stufen das Boronat **244** isoliert wurde (Schema 100).

Das Boronat **244** wurde unter den etablierten Bedingungen analog zu Boronat **237** (Schema 97) mit Vinyljodid **61** umgesetzt. Während die Aktivierung des MIDA-Boronats als Pinakolboronat keine Schwierigkeit darstellte, kam es unter den nachfolgenden Bedingungen der *Suzuki*-Kupplung zur Zersetzung. Eine Identifikation von Nebenprodukten war nicht möglich.

Allerdings ist, wie bereits angesprochen, von einer möglichen Retroaldolreaktion unter basischen Bedingungen auszugehen, wenn der C23-Alkohol ungeschützt vorliegt.

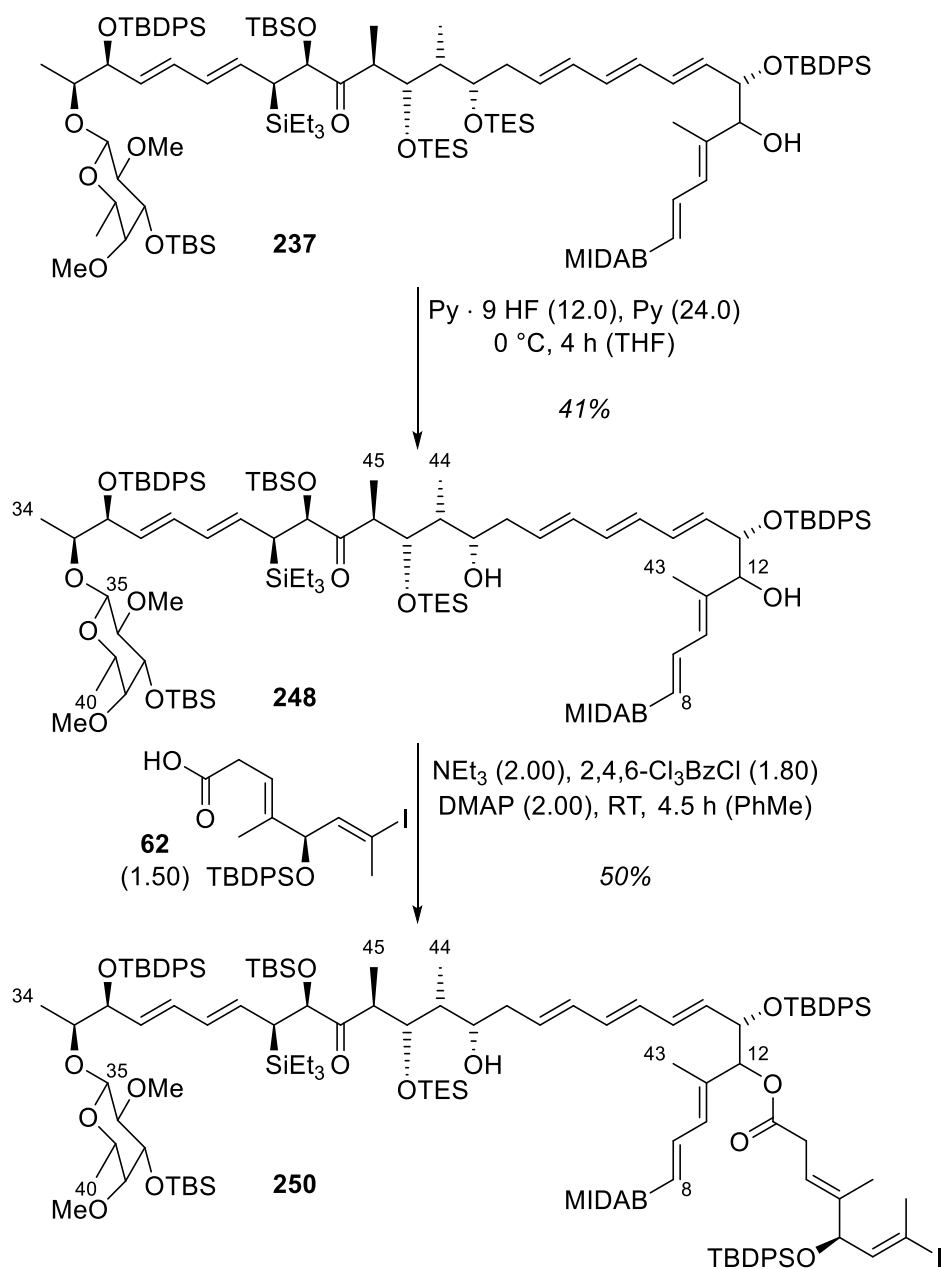
Da eine Synthese des C21-C23-1,3-Diols erfolglos verlief, sollte alternativ die Sequenz der Schlüsselreaktionen permutiert werden. Während in der bisherigen Syntheseplanung die Reihenfolge *NHK/Suzuki/Yamaguchi* vorgesehen war, ergaben sich mit *NHK/Yamaguchi/Suzuki* und *Yamaguchi/NHK/Suzuki* zwei alternative, sinnvolle Synthesesequenzen.



Schema 101. Permutative Retrosynthese des Macrolactons **242** zu Aldol **221**.

Ein Ringschluss zum Macrolacton **242** sollte mittels intramolekularer *Suzuki*-Kupplung von Vinyljodid-Boronat **247** möglich sein. Dieses wiederum sollte entweder aus dem Boronat **248** mittels selektiver Veresterung (**Route A**) oder aus dem Vinyljodid **249** mittels selektiv-

intermolekularer *NHK*-Kupplung (**Route B**) hergestellt werden können. Beide Vorläufer lassen sich erneut auf Aldol **221** zurückführen (Schema 101).

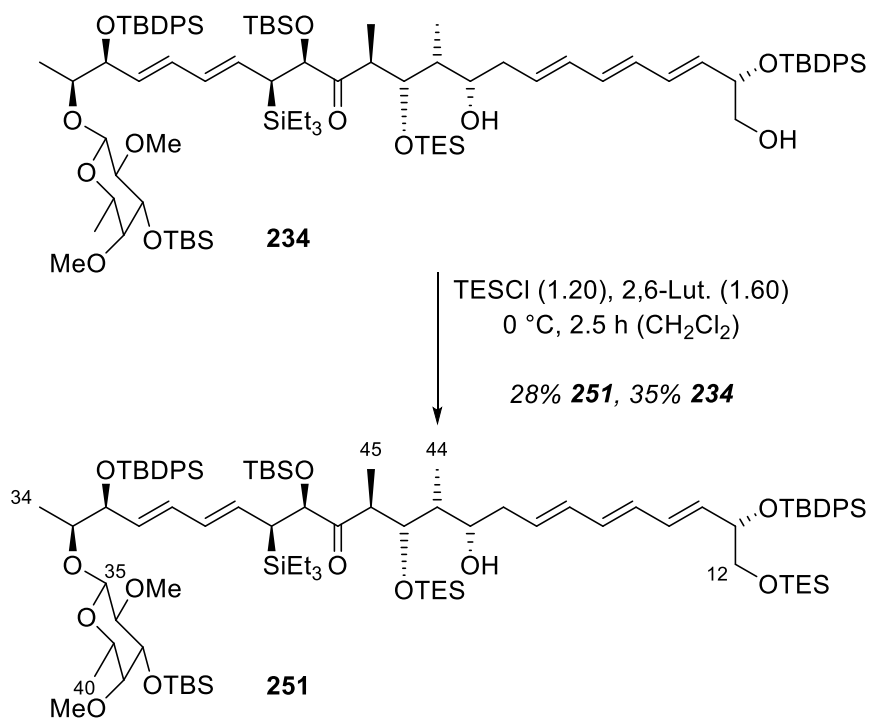


Schema 102. Entschützung des Boronats **237** zu Alkohol **248**.

Route A konnte bereits von dem fortgeschrittenen Boronat **237** ausgehen, das unter den auch zur Generierung des Macrolactonisierungsvorläufers **241** (Schema 98) verwendeten Bedingungen in moderater Ausbeute zu Alkohol **248** entschützt wurde. Von diesem ausgehend wurden Bedingungen zur intermolekularen *Yamaguchi*-Veresterung mit der von *L. Fritz* übernommenen enantiomerenreinen Carbonsäure **62** getestet. Statt einer selektiven Veresterung des C21-Alkohols fand jedoch nur eine Acylierung der C12-Hydroxygruppe zu Vinylidid-

Boronat **250** statt (Schema 102). **Route A** stellt aufgrund der geringen Reaktivität des C21-Alkohols keine Möglichkeit zur Synthese des Macrolactons dar.

Route B geht von dem bei der Entschützung des TES-Ethers **230** zu Alkohol **233** als Nebenprodukt anfallenden Diol **234** (Tabelle 17, Eintrag 5) aus.

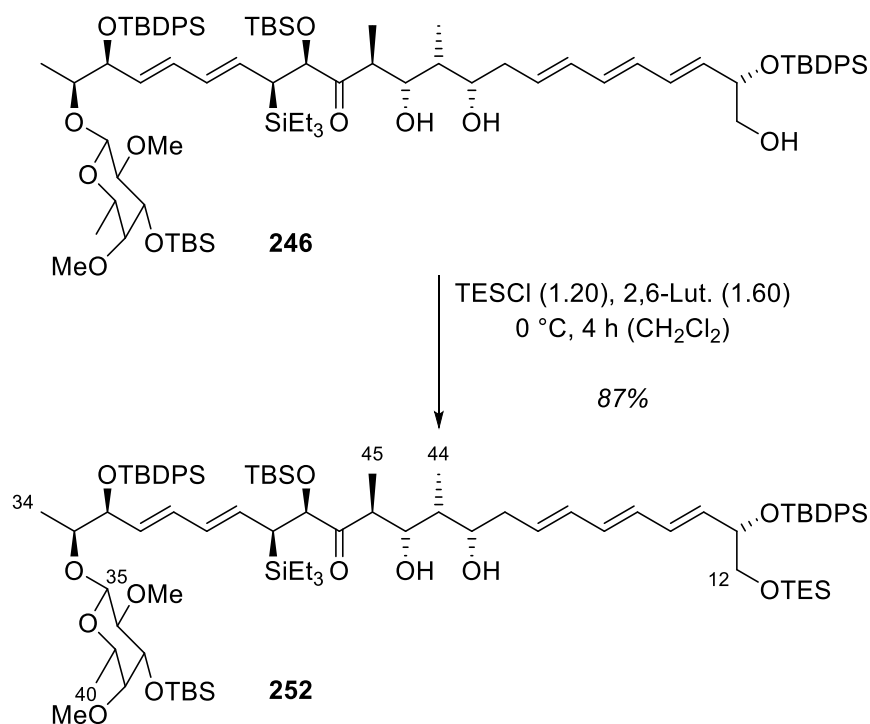


Schema 103. Einfache TES-Schützung des Diols **234** zu Alkohol **251**.

Der Diol **234** wurde unter den Standardbedingungen der primären TES-Schützung umgesetzt, die bereits bei der Synthese des C12-C23 Fragments zum Einsatz kamen. Es konnte nur eine geringe Ausbeute an Alkohol **251** neben einigem nicht umgesetztem Diol **234** isoliert werden (Schema 103). Die Ausbeute ließe sich einen etwas höheren Überschuss der Reagenzien und eine Verlängerung der Reaktionszeit vermutlich deutlich erhöhen.

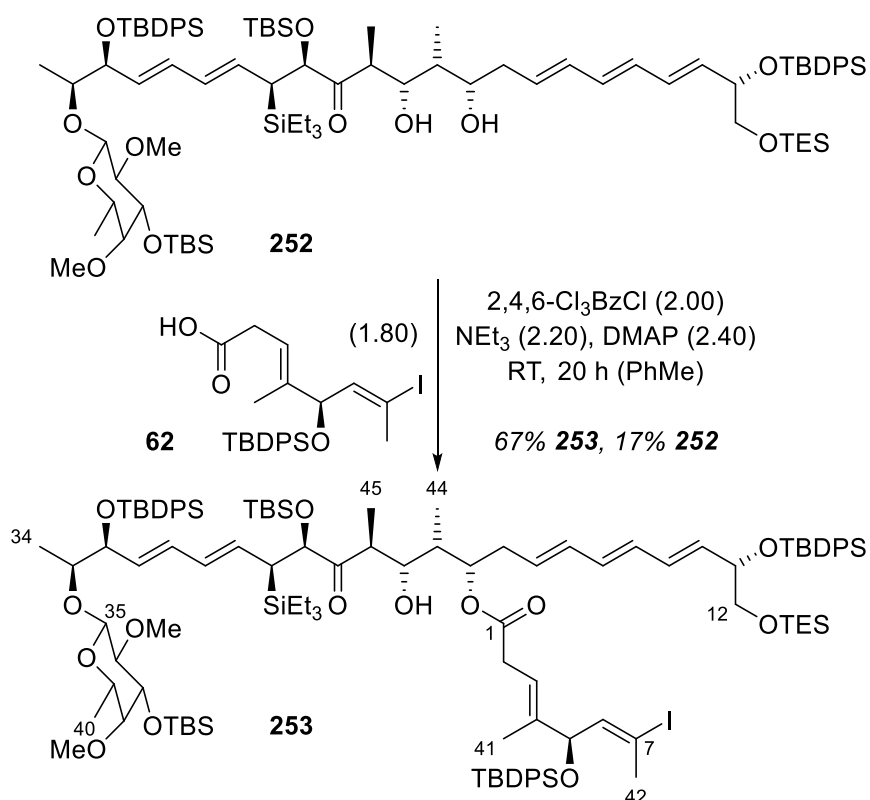
Alkohol **251** wurde unter den identischen *Yamaguchi*-Bedingungen wie auch Alkohol **248** (Schema 102) mit der Vinyljodid-Carbonsäure **62** umgesetzt. Es konnte jedoch zunächst kein Umsatz beobachtet werden, gefolgt von einer Zersetzung des Edukts bei längerer Reaktionszeit. Da der C21-Alkohol sich auch gegenüber einer intermolekularen Veresterung unreaktiv zeigt, untermauert das die Annahme einer sterischen Hinderung durch den benachbarten C23-TES-Ether. Konformative Probleme der Hydroxycarbonsäure **241** sollten daher bei den Versuchen zur Macrolactonisierung (Tabelle 19) maximal eine untergeordnete Rolle gespielt haben.

Um den inhibierenden Effekt des C23-TES-Ethers zu umgehen, erfolgte die Synthese des Esters **249** daher auf einem alternativen Weg. Der freie C21-C23-1,3-Diol erlaubte, wie auch schon bei der Retrosyntheseplanung zu Macrolacton **243** (Schema 99) gemutmaßt wurde, eine selektive Veresterung des C21-Alkohols aufgrund dessen geringerer sterischer Hinderung.



Schema 104. Einfache TES-Schätzung des Triols **246** zu 1,3-Diol **252**.

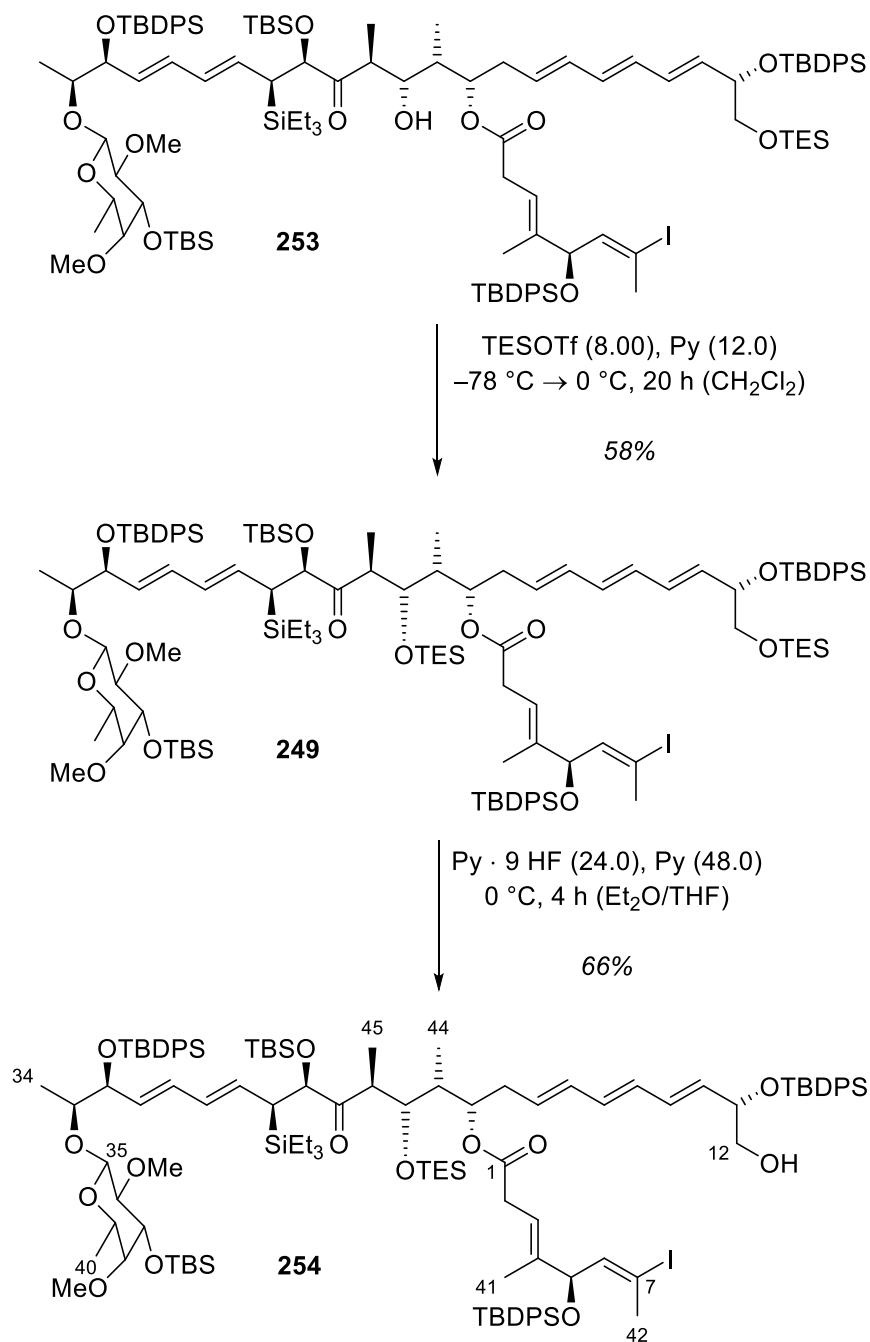
Ausgehend von dem bei der Entschätzung des Aldols **221** (Schema 100) als Nebenprodukt angefallenen Triol **246** wurde eine selektive Schätzung des primären C12-Alkohols zu Diol **252** mit sehr guter Ausbeute durchgeführt (Schema 104).



Schema 105. Selektive intermolekulare Veresterung des C21-Alkohols in 1,3-Diol **252** zu Ester **253**.

Der Diol **252** wurde in einer selektiven intermolekularen *Yamaguchi*-Veresterung mit der Carbonsäure **62** umgesetzt. Neben etwas Edukt **252** konnte der Ester **253** in guter Ausbeute isoliert werden (Schema 105). Es war keine Bildung eines regioisomeren Nebenprodukts zu beobachten. Die überraschend effizient verlaufende Veresterung des C21-Alkohols in Abwesenheit einer C23-Schutzgruppe verifiziert die These, dass der C23-TES-Ether für die bisher aufgetretenen Probleme bei der intra- und intermolekularen Veresterung verantwortlich war. Auch wenn der Vorläufer für das Macrolacton **243** (Schema 99) aufgrund der Zersetzung von Boronat **244** während der *Suzuki*-Kupplung nicht hergestellt werden konnte, so belegt die erfolgreiche Veresterung von Diol **253** doch die Plausibilität des Vorschlags. Im Kapitel „Zusammenfassung und Ausblick“ wird auf mögliche alternative Synthesen von Macrolacton **243** eingegangen.

Nachdem die Esterbindung mit den C21-Alkohol nun erfolgreich geknüpft werden konnte, musste im Folgeschritt eine Schützung des freien C23-Alkohols stattfinden. Im Falle des freien Alkohols wäre ansonsten auf der Stufe der *Suzuki*-Kreuzkupplung erneut von einer Retroaldolreaktion analog zur Zersetzung von Boronat **244** auszugehen.

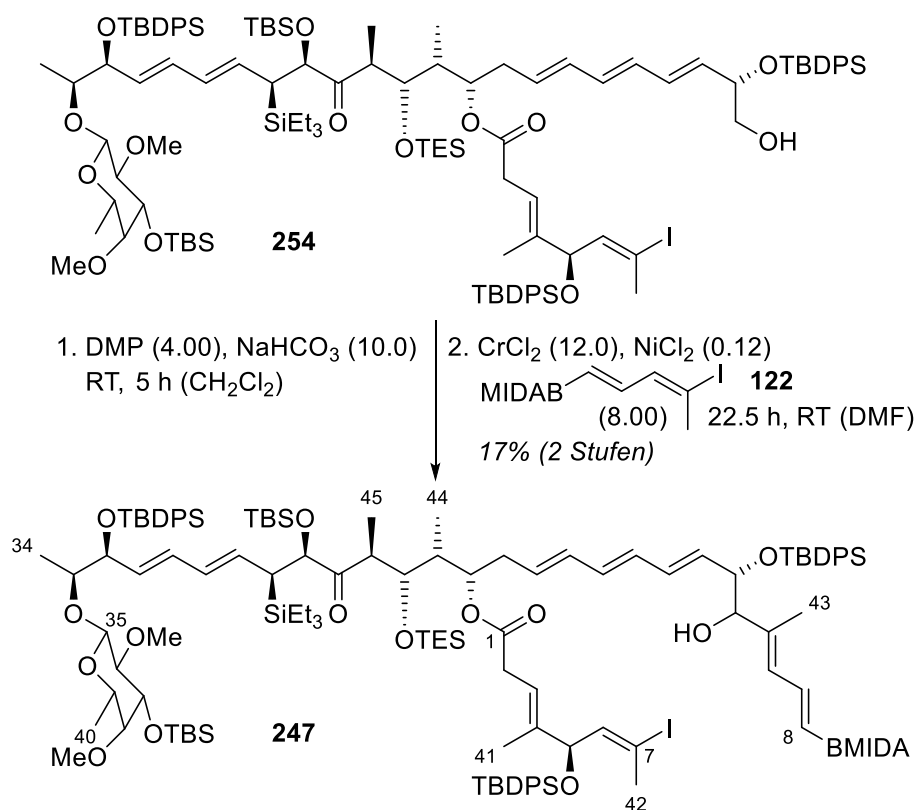


Schema 106. Zweistufige Umsetzung des C23-Alkohols **253** zu dem C12-Alkohol **254**.

Die TES-Schützung des C23-Alkohols wurde analog zur Schützung des Aldols **221** zu TES-Ether **230** (Schema 95) mit TESOTf durchgeführt und lieferte den TES-Ether **249** mit einer moderaten Ausbeute von 58%. Eine mögliche Zersetzung des Vinyljodids kann unter den vergleichsweise harschen Bedingungen der Schützung nicht ausgeschlossen werden, die Anwendung milderer Bedingungen erscheint jedoch aufgrund der geringen Reaktivität des C23-Alkohols nicht sinnvoll. Im Folgeschritt reagierte der primäre C12-TES-Ether in **249** unter den Bedingungen der selektiven primären Entschützung zu dem primären Alkohol **254**, der

ebenfalls mit moderater, jedoch zu bisherigen selektiven C12-TES-Entschützungen vergleichbarer Ausbeute erhalten wurde (Schema 106).

Nach einer Oxidation des C12-Alkohols sollte die *NHK*-Kupplung mit Dienyliodid **122** erfolgen. Vorversuche von *L. Fritz* hatten gezeigt, dass das C7-Vinyliodid kaum Reaktivität unter den Bedingungen der *NHK*-Reaktion zeigte. Daher wurde davon ausgegangen, dass bei einem deutlichen Überschuss von Dienyliodid **122** dessen selektiver Umsatz ohne intramolekulare Nebenreaktion möglich sein sollte.

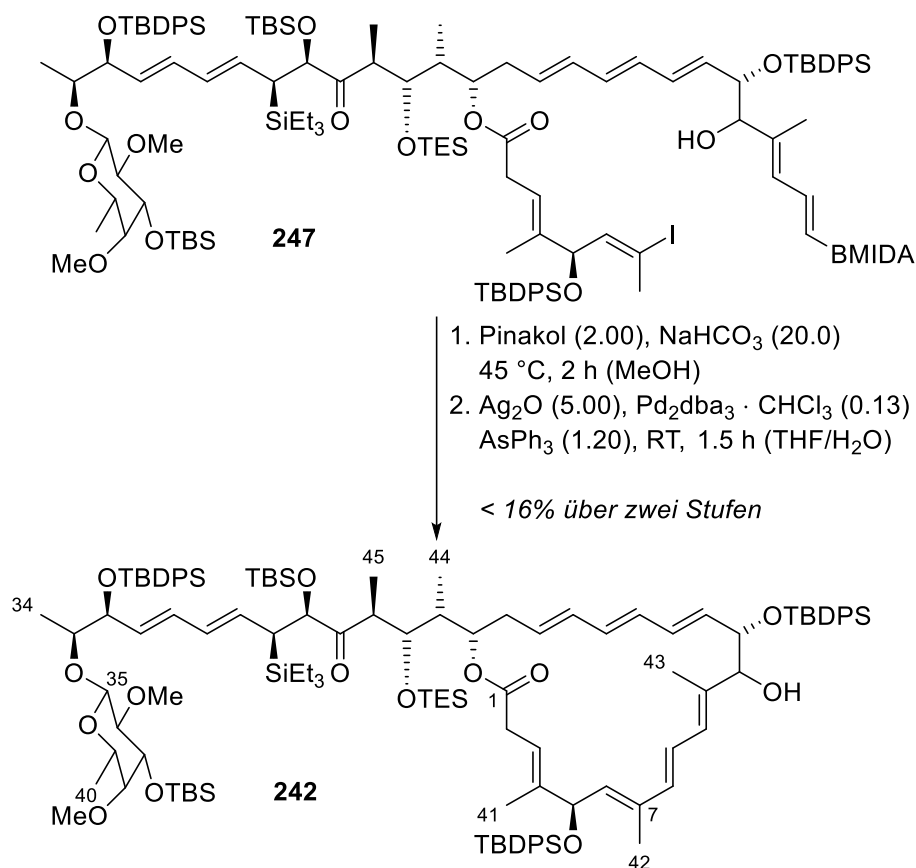


Schema 107. Zweistufige Reaktion des C12-Alkohols **254** mit Dien **122** zu dem Vinyliodid-Boronat **247**.

Bei der *Dess-Martin*-Oxidation von Alkohol **254** konnte keine nennenswerte Bildung von Nebenprodukten beobachtet werden. Die darauffolgende *NHK*-Addition wurde mit einem deutlichen Überschuss des Reaktionspartners **122** durchgeführt, um eine dennoch mögliche Nebenreaktion des C7-Vinyliodids zu unterdrücken. Nach der zweistufigen Sequenz konnte das Vinyliodid-Boronat **247** nur mit einer niedrigen Ausbeute von 17% über zwei Stufen erhalten werden (Schema 107). Da die Ausbeute der *NHK*-Addition damit nur etwa ein Drittel der analogen *NHK*-Reaktionen betrug, zeigte das C7-Vinyliodid vermutlich dennoch teilweise Zersetzung unter den angewendeten Bedingungen.

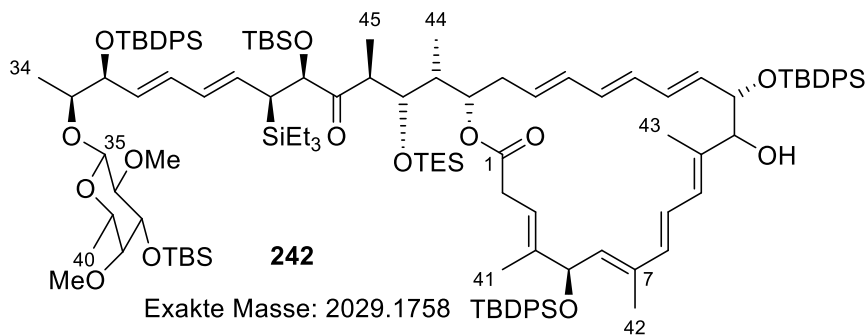
Nach dem Macrolactonisierungsvorläufer **241** konnte mit Vinyljodid-Boronat **247** somit bereits das zweite vollständige C1-C40-Kohlenstoffgerüst von (-)-Pulvomycin (**9**) synthetisiert werden.

Dieses sollte nun unter den optimierten Bedingungen der *Suzuki*-Kreuzkupplung intramolekular zu dem Macrolacton **242** umgesetzt werden, das auch das Zielmolekül der Macrolactonisierung der Hydroxycarbonsäure **241** (Tabelle 19) war.



Schema 108. Intramolekulare *Suzuki*-Kupplung von Vinyljodid-Boronat **247** zu Macrolacton **242**.

Die intramolekulare *Suzuki*-Kupplung von Vinyljodid-Boronat **247** wurde analog zu der intermolekularen Kreuzkupplung zu **240** (Schema 97) durchgeführt. Die Aktivierung des MIDA-Boronats mit Pinakol verlief ohne erkennbare Nebenreaktionen. Nach der anschließenden *Suzuki*-Kreuzkupplung konnten dennoch lediglich eine Fraktion isoliert werden, die < 16% deutlich verunreinigtes Macrolacton **242** enthielt (Schema 108). Aufgrund der geringen Menge des Produkts sowie der vorliegenden Verunreinigungen konnte es nur mittels ESI-HRMS identifiziert werden.



Int. 64% [(M + NH₄⁺): ber.: 2047.2096 gef.: 2047.2125
 Int. 100% [(M + NH₄⁺, ¹³C]: ber.: 2048.2130 gef.: 2048.2160
 Int. 50% [(M + NH₄⁺, 2 ¹³C]: ber.: 2049.2163 gef.: 2049.2190

Int. 70% [(M + Na⁺): ber.: 2052.1650 gef.: 2052.1730
 Int. 100% [(M + Na⁺, ¹³C]: ber.: 2053.1684 gef.: 2053.1743
 Int. 64% [(M + Na⁺, 2 ¹³C]: ber.: 2054.1717 gef.: 2054.1687

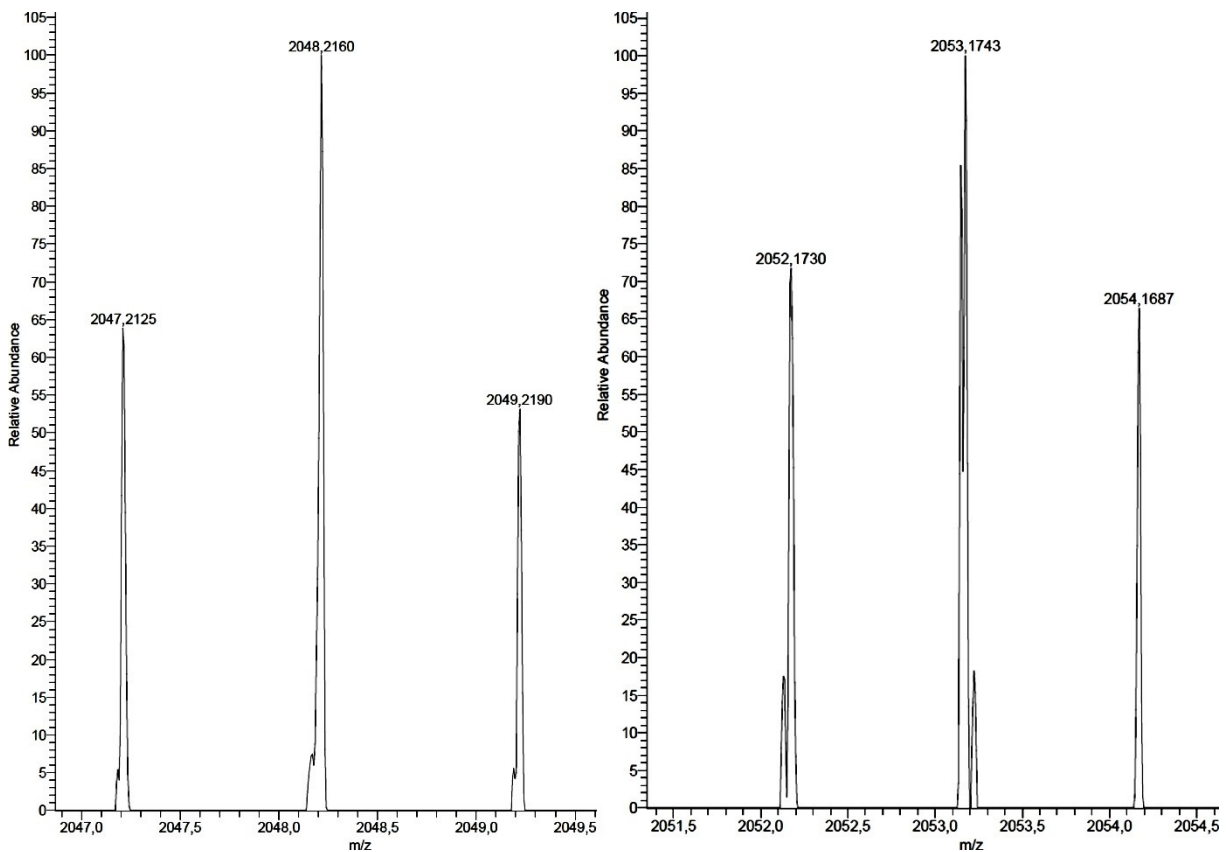


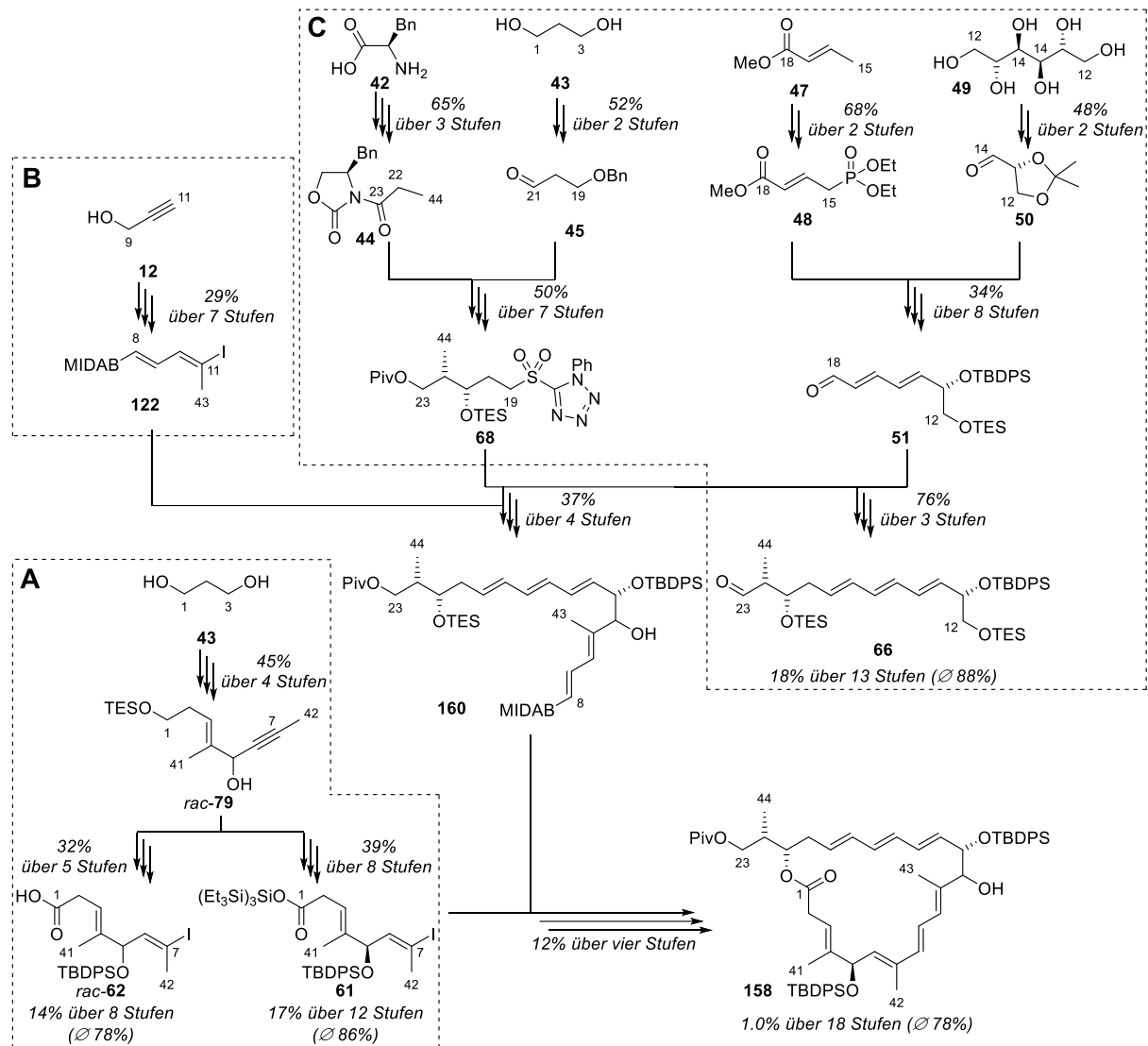
Abbildung 17. ESI-HRMS-Analytik des Macrolactons **242**.

Die ESI-HRMS-Analyse der Produktfraktion zeigt eindeutig die Masse des Macrolactons **242** komplexiert mit Ammonium- und Natriumionen mit dem charakteristischen Isotopenmuster (Abbildung 17). Die intramolekulare *Suzuki*-Kupplung scheint also möglich zu sein, jedoch ist sie aufgrund der geringen Ausbeute auch bei der Herstellung der Vorläufer kaum praktikabel in der Totalsynthese einsetzbar. Es zeigte sich allerdings, dass der Macrolactonring generell

geschlossen werden kann. Daher ist von einer hohen Ringspannung im Macrolacton durch einen ungünstigen konformativen Einfluss, insbesondere der verwendeten Schutzgruppen, nicht auszugehen. Möglich bleibt jedoch eine deutlich unterschiedliche, intramolekulare Reaktivität der beiden Diastereomere des Vorläufers **247**, da keine Aussage über ein Diastereomerenverhältnis des Produkts getroffen werden kann. Dies könnte ebenfalls auf diastereomere Macrolactonisierungsvorläufer zutreffen, wenngleich bei der erfolgreichen Macrolactonisierung der C1-C23-Hydroxycarbonsäure **165** zu Macrolacton **158** (Schema 77) kein Diastereomerenüberschuss des Produkts festgestellt werden konnte. Als gesichert kann gelten, dass die sterische Abschirmung durch eine Schutzgruppe des C23-Alkohols einen wesentlich größeren Einfluss auf Reaktionen des C21-Alkohols ausübt als mögliche konformative Effekte.

6. Zusammenfassung und Ausblick

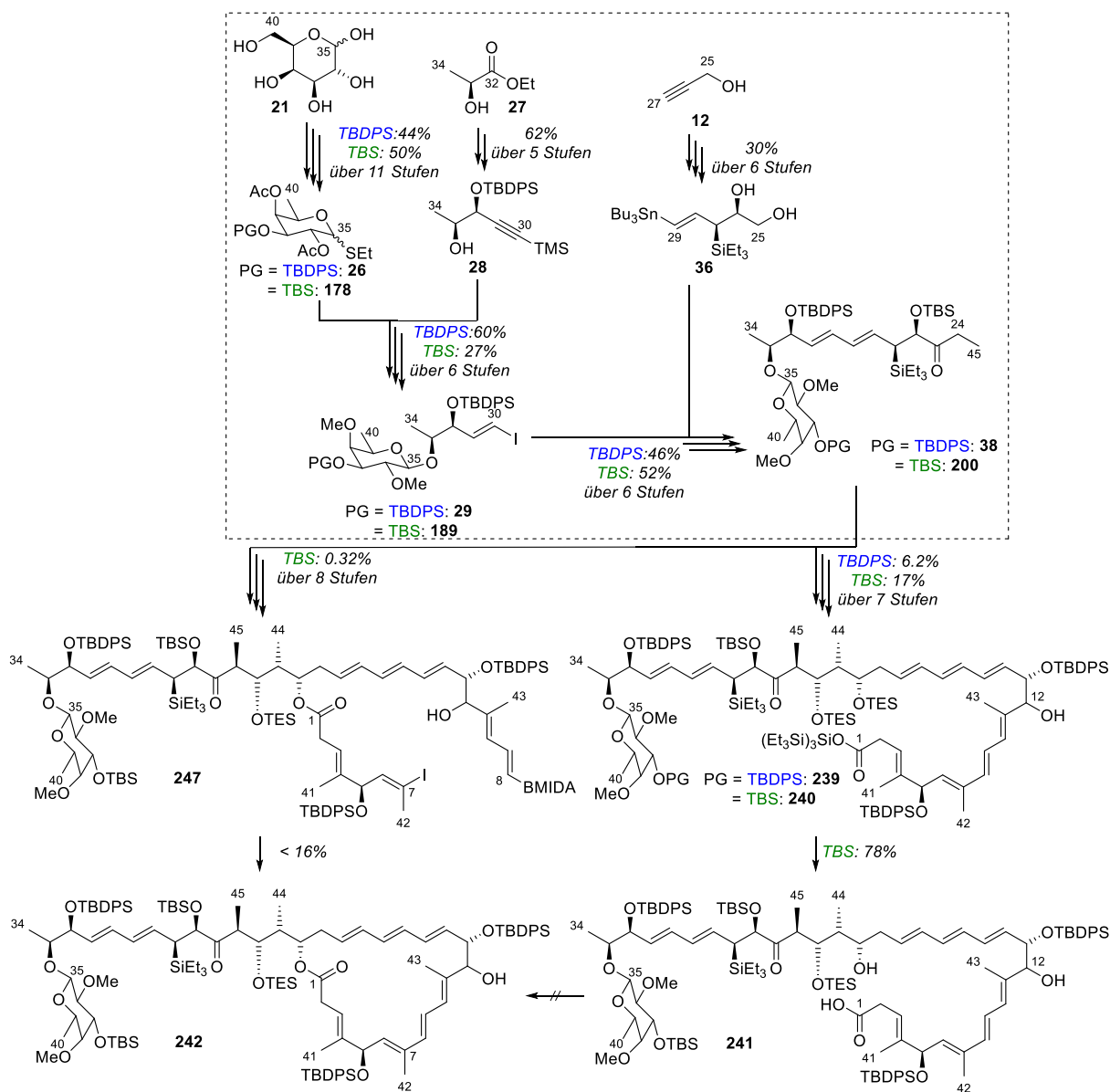
Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Varianten des vollständigen C1-C40-Kohlenstoffgerüsts von (-)-Pulvomycin (**9**) als direkte Vorläufer des Macrolactons sowie das Macrolacton **242** in geringer Menge hergestellt.



Schema 109. Zusammenfassung der Synthese des östlichen Fragments von (-)-Pulvomycin (**9**).

Die Synthese des enantiomerenreinen C1-C7-Vinylidids **61** gelang in zwölf Stufen ausgehend von 1,3-Propandiol (**43**) mit einer *Schwartz*-Hydrozirkonierung als Schlüsselschritt (Schema 109, **A**). Das C8-C11-Linchpin-Dien **122** wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift über sieben Stufen aus Propinol (**12**) gewonnen (Schema 109, **B**). Analog zu den von *T. Neubauer* und *T. Judt* bekannten Vorschriften konnten das C19-C23-Sulfon **68** sowie der C12-C18-Aldehyd **51** in jeweils zehn Stufen synthetisiert werden. Nach der Verknüpfung mittels *Julia*-

Kocienski-Olefinierung wurden sowohl der C12-C23-Aldehyd **66** als auch über das Boronat **160** das Modell-Macrolacton **158** erhalten (Schema 109, C). Dieses stellt zugleich die erste erfolgreiche Synthese des östlichen Fragments von (-)-Pulvomycin (**9**) dar (Schema 109).

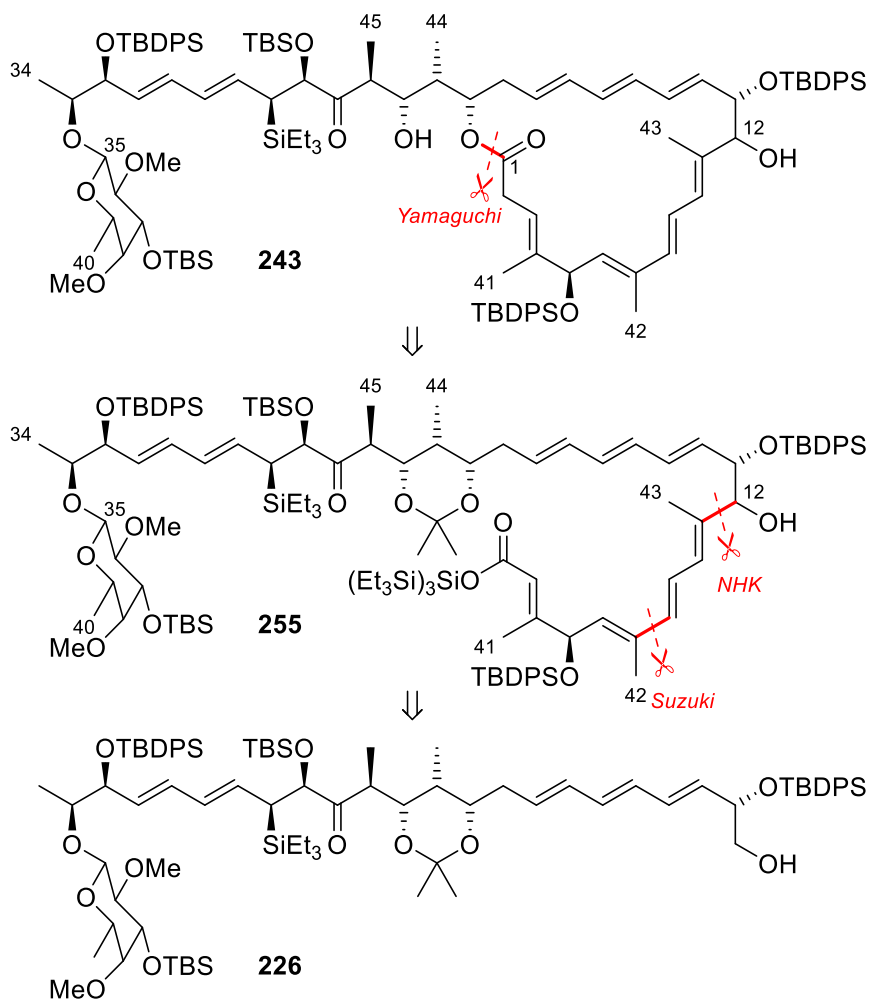


Schema 110. Zusammenfassung der Synthese des C1-C40-Kohlenstoffgerüsts von (-)-Pulvomycin (**9**).

In Anlehnung an meine Masterarbeit wurde die Synthese des C24-C40-Ketons **38** wesentlich optimiert sowie auch das besser verwendbare TBS-Derivat **200** hergestellt. Diese Ketone wurden erstmals erfolgreich in einer diastereoselektiven Aldolreaktion mit dem C12-C23-Aldehyd **66** umgesetzt. Die erhaltene Konfiguration wurde eindeutig bestimmt. Die Hydroxycarbonsäure **241** wurde mit einer Gesamtausbeute von 0.93% und das Vinylidid-Boronat **247** mit einer Gesamtausbeute von 0.02% jeweils über eine längste lineare Sequenz

von 31 Stufen ausgehend von D-Galactose (**21**) synthetisiert. Während die Experimente zur Macrolactonisierung der Hydroxycarbonsäure **241** erfolglos verliefen, konnte ausgehend von dem Vinylidid-Boronat **247** in einer *Suzuki*-Kreuzkupplung mit geringer Ausbeute Macrolacton **242** erhalten und massenspektrometrisch analysiert werden (Schema 110).

Der Ringschluss mittels *Suzuki*-Kreuzkupplung scheint zwar möglich, jedoch ist nicht davon auszugehen, dass die Ausbeute mit vertretbarem Aufwand auf ein präparativ sinnvolles Niveau gesteigert werden kann.



Schema 111. Retrosynthese des Macrolactons **243** zu dem bekannten Alkohol **226**.

Als geeignete Alternative scheint daher weiterhin die Macrolactonisierung zu Diol-Macrolacton **243** ausgehend von einem freien C21-C23-1,3-Diol. Die Machbarkeit der Veresterung des C21-Alkohols in einer solchen Konstellation wurde anhand von Diol **252** nachgewiesen (Schema 105). Ein geeigneter Vorläufer könnte das Acetonid **255** sein, da eine Abspaltbarkeit aufgrund des Angriffspunkts an der C21-Ethergruppe unter wesentlich milderen

Bedingungen als bei der Entfernung eines TES-Ethers plausibel erscheint. Dessen Synthese sollte, ausgehend von dem bei der stereochemischen Analyse der Aldolreaktion angefallenen Alkohol **226** beziehungsweise dessen Vorläufer Acetonid **225** (Tabelle 16), mit den etablierten Reaktionsbedingungen möglich sein (Schema 111).

Ausgehend von Diol-Lacton **243** müsste noch eine selektive Oxidation des C12-Alkohols zum Trienon erfolgen. Die erwünschte Selektivität sollte aufgrund der sterischen Hinderung des C23-Alkohols gegenüber *Dess-Martin*-Periodinan vorliegen, wie auch ansatzweise in der Synthese von Boronat **244** gezeigt werden konnte (Schema 100). Eine nachfolgende globale Entschützung sollte unter den Bedingungen zur Entschützung und *Peterson*-Olefinierung des Ketons **38** zu Trienon **201** (Schema 90) möglich sein. Bevorzugt sollten die noch etwas milderen Bedingungen der Entschützung des TBS-Ethers **178** (Schema 85) mit der entsprechend Äquivalentzahl TBAF eingesetzt werden, um die Synthese des Naturstoffs (–)-Pulvomycin (**9**) fertigzustellen.

II. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Methoden

1.1. Arbeitstechniken

Die Benennung der hergestellten Verbindungen erfolgte nach IUPAC. Die Nummerierung des Kohlenstoffgerüsts bei den analytischen Zuordnungen erfolgte mit Bezug auf die Position der Atome im Synthesziel (–)-Pulvomycin (**9**).

Alle Reaktionen wurden in Normschliff-Glasapparaturen durchgeführt, welche im Fall von luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien zuvor mit einem Heißluftfön bei $T > 600\text{ °C}$ ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit Argon befüllt wurden.

Die Prozentangaben beziehen sich sofern nicht anders angegeben auf Gewichtsprozent. Die Laufmittel-Mischungsverhältnisse sind hingegen in Volumenanteilen angegeben. Die berechneten Ausbeuten beziehen sich auf die als Minderkomponente eingesetzte Substanz und sind in einigen Fällen um den aus dem $^1\text{H-NMR}$ mittels Integration berechneten, trotz Trocknung verbliebenen Restgehalt an Lösungsmittel korrigiert.

Heizbäder wurden mit Paraffinöl befüllt und die Temperatur mittels Kontaktthermometer kontrolliert und reguliert. Kältebäder wurden durch eine Mischung von Eis/Wasser (0 °C), Aceton/Trockeneis (-78 °C) oder mithilfe eines Eintauchkühler *HAAKE* EK90 ($-78\text{ °C} - 0\text{ °C}$) in Dewar-Gefäßen erzeugt.

1.2. Lösungsmittel und Reagenzien

Es wurden, soweit nicht anders angegeben, absolute Lösungsmittel verwendet.

Die Lösungsmittel für feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden einer Anlage zur Trocknung von Lösungsmitteln der Firma *M. Braun GmbH*, Modell MB-SPS-800, entnommen.

- Dichlormethan: *Merck Emsure*[®], p.a., 99.8%, $< 0.03\%$ H_2O , Säule 2×MB-KOL-A.
- Diethylether: *Merck Emsure*[®], p.a., 99.7%, $< 0.03\%$ H_2O , Säule 1×MB-KOL-A, 1×MB-KOL-M Typ 2.
- Tetrahydrofuran (THF): *Merck Emsure*[®], p.a., 99.8%, $< 0.03\%$ H_2O , Säule 2×MB-KOL-M Typ 2.

Weitere Lösungsmittel wurden in den angegebenen Reinheitsgraden direkt vom Hersteller bezogen und ohne weitere Trocknung eingesetzt.

- Acetonitril: *Acros Organics*, Extra Dry, 99.9% über Molekularsieb, < 0.005% H₂O.
- Dimethylsulfoxid (DMSO): *Sigma-Aldrich*, puriss., 99.5% über Molekularsieb, < 0.01% H₂O.
- Methanol: *Acros Organics*, Extra Dry, 99.8% über Molekularsieb, < 0.005% H₂O.
- *N,N*-Dimethylformamid (DMF): *Acros Organics*, Extra Dry, 99.8% über Molekularsieb, < 0.005% H₂O (vor Gebrauch mittels Freeze-Pump-Thaw entgast).
- Toluol: *Acros Organics*, Extra Dry, 99.8% über Molekularsieb, < 0.005% H₂O.

Lösungsmittel für feuchtigkeitsunempfindliche Reaktionen, Extraktionen und Säulen- sowie Dünnschichtchromatographie (DC) wurden nach einmaliger Destillation verwendet: Aceton, Dichlormethan, Diethylether (E), Essigsäureethylester, Methanol, *n*-Pentan (P), Toluol.

Alle kommerziell erhältlichen Reagenzien wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Der Gehalt metallorganischer Reagenzien wurde vor der Verwendung durch Titration gegen (-)-Menthol mit 1,10-Phenanthrolin als Indikator ermittelt.

Bei den verwendeten Natriumchlorid-, Ammoniumchlorid-, Natriumhydrogencarbonat-, Kalium-Natrium-Tartrat- und Natriumthiosulfat-Lösungen handelt es sich um gesättigte wässrige Lösungen. Die pH7- und pH10-Pufferlösungen wurden in den folgenden Zusammensetzungen hergestellt.

- pH7-Puffer: 2.7 g KH₂PO₄, 5.4 g Na₂HPO₄·2 H₂O, 500 mL Wasser.
- pH10-Puffer: 15.4 g NaHCO₃, 2.3 g NaOH, 500 mL Wasser.

1.3. Analytik

Chromatographie

Die Reinigung durch Säulenchromatographie wurde in Glassäulen mit einem Durchmesser von 10 mm bis 50 mm durchgeführt. Als stationäre Phase diente Kieselgel 60 (Korngröße 40-63 µm) der Firma *Merck*. Als Elutionsmittel wurden *n*-Pentan und Diethylether sowie Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Des Weiteren wurden ebenfalls säulenchromatographische Aufreinigungen mittels der Chromatographiesysteme Biotage Flashmaster II[®] und Büchi Reveleris[®] X2 mit den Elutionsmitteln Cyclohexan, Hexan und Ethylacetat durchgeführt. Angaben zu den Mischungsverhältnissen finden sich in den jeweiligen Arbeitsvorschriften. Es wurde im Allgemeinen ein Gradient von unpolaren zu

polaren Mischungen verwendet. Zur Erzeugung des Überdrucks bei der Flash-Chromatographie wurde Druckluft aus der Hausleitung eingesetzt.

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden als stationäre Phase DC Kieselgel 60G F₂₅₄ Glasplatten der Firma *Merck* verwendet. Als mobile Phase dienten Gemische von *n*-Pentan und Diethylether. Zur Detektion wurden die DC-Platten zunächst unter UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) analysiert, anschließend in ein auf Kaliumpermanganat (3.0 g KMnO_4 , 20 g K_2CO_3 , 0.25 g NaOH, 300 mL Wasser) oder Cer-Ammoniummolybdat (CAM) (1.0 g $\text{CeSO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, 25 g $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 25 mL H_2SO_4 , 250 mL Wasser) basierendes Anfärbereagenz getaucht und mit einem Heißluftfön bei 250-300 °C entwickelt.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Analytische HPLC-Trennungen wurden an HPLC-Systemen von *Thermo-Fisher* durchgeführt. Es wurden ein SR3000 Solvent Rack, eine LPG3400 SD Pumpe, ein WPS-3000 SL Probenentnehmer, ein TCC-3000 SD Säulenofen und ein DAD-3000 UV/Vis Detektor verwendet. Für achirale, analytische Trennungen wurde als stationäre Phase ODS-A 5 μ von *YMC* in einer Säule der Dimension 250 \times 4.6 mm verwendet.

FT-IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der FT-IR-Spektren erfolgte an einem *JASCO* IR-4100 (ATR) oder *Elmer Perkin Frontier* FT-IR. Die Absorption wurde von 4000 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} gemessen. Die Banden sind gerundet in reziproken Wellenlängen [cm^{-1}] angegeben. Die Intensität und Form der Banden (w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, br = verbreitertes Signal) sowie die Schwingungsform (ν = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung) sind in Klammern angegeben. Wenn möglich wurden den charakteristischen Absorptionsbanden funktionelle Gruppen zugeordnet.^[122]

NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der ^1H -NMR Spektren erfolgte an einem *Bruker* AVHD-300 bei einer Frequenz von 300.13 MHz, einem *Bruker* AVHD-400 bei 400.13 MHz, einem *Bruker* AVHD-500 bei 500.13 MHz oder einem *Bruker* AV-500cr bei 500.36 MHz. Als Lösungsmittel wurde Deuteriochloroform (Deutero GmbH, 99.8%) verwendet. Das ^1H -Restprotonensignal (s, 7.26 ppm) und das ^{13}C -Signal (t, 77.16 ppm) des Lösungsmittels wurden als interner Standard zur Kalibrierung verwendet.

^{13}C -NMR-Spektren wurden an einem *Bruker* AVHD-300 bei 75.48 MHz, einem *Bruker* AVHD-400 bei 100.62 MHz oder einem *Bruker* AV-500cr bei 125.83 MHz aufgenommen. Die Zahl der direkt gebundenen Protonen wurde durch DEPT Experimente (Distorsionless Enhancement by Polarisation Transfer) ermittelt und ist in Klammern angegeben (CH oder CH_3 für positive und CH_2 für negative Signale).

Die NMR-Spektren wurden mithilfe des Programms MestReNova 9.0 der Firma *Mestrelab Research* ausgewertet. Die chemischen Verschiebungen δ sind in [ppm] (parts per million) angegeben. Zu jedem ^1H -NMR-Signal sind in Klammern die Signalmultiplizität (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett oder Überlappung nichtäquivalenter Kerne, br. = verbreitertes Signal, *virt.* = virtuelles Kopplungsmuster durch Überlagerung bei ähnlichen Kopplungskonstanten), die Kopplungskonstanten J in [Hz] sowie die durch Integration bestimmte Anzahl der ^1H -Kerne angeführt. Äquivalente Gruppen in diastereomeren Verbindungen wurden als $\text{CH}_x\text{-X}_A$ und $\text{CH}_x\text{-X}_B$ gekennzeichnet. Aromatische Protonen wurden als CH_{Ph} (Phenyl), CH_{PMB} (*para*-Methoxybenzyl) oder CH_{Ar} (Aromat) gekennzeichnet.

Die Atomkonnektivität und relative Konfiguration wurde durch $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC- und $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC-Experimente ermittelt.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren (MS) und hochaufgelösten Massenspektren (HRMS) wurden entweder mittels Elektronenstoß-Ionisation (EI, 70 eV) an einem *Finnigan* MAT 8200, an einem massenselektiven Detektor MSD 5973 der Firma *Agilent Technologies* oder mittels Elektrospray-Ionisation (ESI) an einem *Finnigan* LCQ classic oder einem *Thermo Scientific* LTQ Orbitrap XL-Gerät aufgenommen.

Drehwert

Die Drehwertbestimmung erfolgte an einem Polarimeter 241 MC der Firma *Perkin-Elmer* oder mit einem Polarimeter Stanley ADP400 der Firma *Bellingham* bei einer Wellenlänge von $\lambda = 589 \text{ nm}$ und einer Temperatur von $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Der spezifische Drehwert wurde aus dem gemessenen Drehwert α [$^\circ$], der Schichtdicke der Küvette $l = 0.05 \text{ dm}$ oder $l = 1 \text{ dm}$ und der Konzentration c [g/100 mL] nach der folgenden Formel ermittelt.

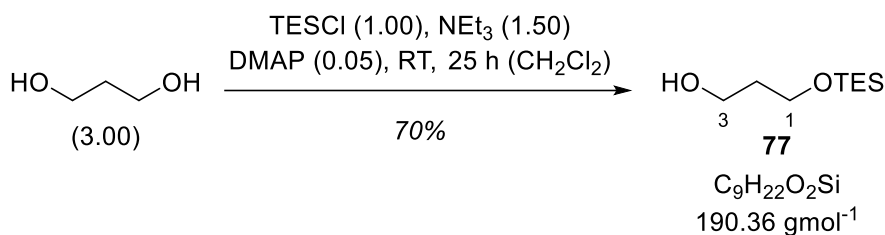
$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$$

2. Synthesevorschriften

2.1. Synthese des C1-C7-Fragments

2.1.1. Erfolgreiche Synthesen des C1-C7-Fragments

3-(Triethylsilyloxy)propan-1-ol (77)



Eine Lösung von 6.58 mL Triethylsilylchlorid (6.91 g, 45.8 mmol, 1.00 Äq.) und 11.6 mL 1,3-Propandiol (**43**) (10.5 g, 138 mmol, 3.00 Äq.) in 200 mL Dichlormethan wurde mit 9.53 mL Triethylamin (6.96 g, 68.8 mmol, 1.50 Äq.) und 280 mg 4-(Dimethylamino)pyridin (2.29 mmol, 0.05 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 25 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von 100 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (200 mL SiO₂, P/E = 2/1) aufgereinigt und 6.11 g Alkohol **77** (32.1 mmol, 70%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.67$ (P/E = 1/1) [KMnO₄].

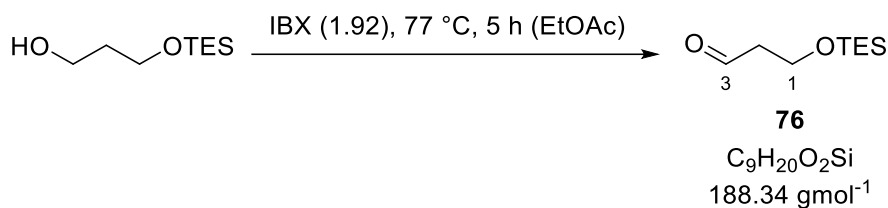
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.62 [q, $^3J = 8.0$ Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.97 [t, $^3J = 8.0$ Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 1.79 (*virt. p.*, $^3J \approx ^3J = 5.6$ Hz, 2 H, CH₂-2), 2.63 (t, $^3J = 5.4$ Hz, 1 H, OH), 3.80 (t, $^3J = 5.5$ Hz, 2 H, CH₂-1*), 3.84 (t, $^3J = 5.7$ Hz, 2 H, CH₂-3*).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 4.4 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 6.8 [q, OSi(CH₂CH₃)₃], 34.3 (t, CH₂-2), 62.7 (t, CH₂-1*), 62.8 (t, CH₂-3*).

* Signale vertauschbar.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[52]

3-(Triethylsilyloxy)propanal (**76**)



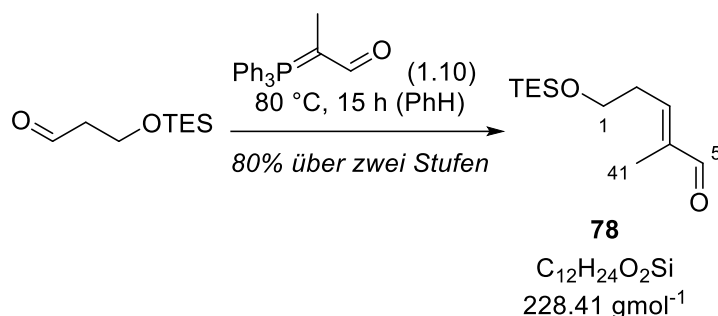
3.05 g Alkohol **77** (16.0 mmol, 1.00 Äq.) wurden in 160 mL Ethylacetat gelöst und mit 8.61 g 2-Iodoxybenzoesäure (30.7 mmol, 1.92 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für fünf Stunden bei 77 °C unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur über Celite® filtriert. Der Filterkuchen wurde mit 50 mL Ethylacetat nachgespült und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Im Rohprodukt verbliebenes Ethylacetat wurde durch dreimalige azeotrope Destillation mit je 25 mL Cyclohexan unter vermindertem Druck entfernt. Der Aldehyd **76** wurde roh in der nächsten Stufe eingesetzt.

DC: $R_f = 0.90$ (P/E = 1/1) [KMnO_4].

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.60 [q, $^3J = 7.9$ Hz, 6 H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.95 [t, $^3J = 7.9$ Hz, 9 H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 2.61 (td, $^3J = 6.1$, 2.0 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-2}$), 3.99 (t, $^3J = 6.1$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-1}$), 9.81 (t, $^3J = 2.0$ Hz, 1 H, CH-3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 4.4 [t, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 6.8 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 46.8 (t, $\text{CH}_2\text{-2}$), 57.2 (t, $\text{CH}_2\text{-1}$), 202.1 (d, CH-3).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[52]

(E)-2-Methyl-5-(triethylsilyloxy)pent-2-enal (78)

Eine Lösung des rohen Aldehyds **76** in 50 mL Benzol wurde mit 5.61 g 2-(Triphenylphosphoranylidene)propionaldehyd (17.6 mmol, 1.10 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch für 15 Stunden bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert, 50 mL Pentan zugegeben, über Celite[®] filtriert und mit weiteren 50 mL Pentan nachgespült. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (150 °C, 0.4 mbar) gereinigt und 2.91 g Aldehyd **78** (12.8 mmol, 80% über zwei Stufen) wurden als farbloses Öl erhalten.

Sdp.: 150 °C (0.4 mbar).

DC: $R_f = 0.64$ (P/E = 4/1) [UV, KMnO₄].

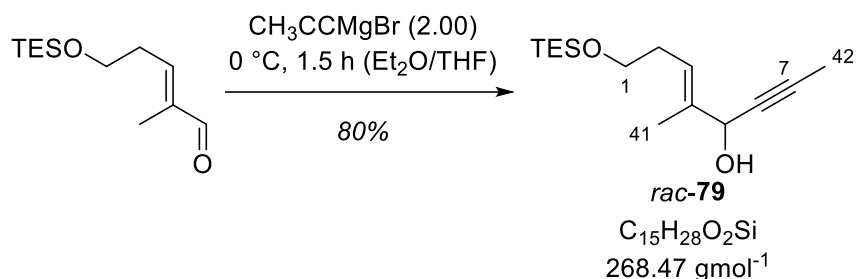
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2955 (s) 2912 (m) 2877 (s) ($\nu_{\text{as,s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1717 (m) ($\nu \text{C=O}$), 1459 (m) ($\nu \text{C=C}$), 1069 (s) 1004 (vs) ($\nu \text{C-O}$).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.61 [q, $^3J = 7.8$ Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.95 [t, $^3J = 7.8$ Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 1.76 (d, $^4J = 1.3$ Hz, 3 H, CH₃-41), 2.53-2.65 (m, 2 H, CH₂-2), 3.77 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2 H, CH₂-1), 6.57 (td, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 7.2$ Hz, 1 H, CH-3), 9.42 (s, 1 H, CH-5).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 4.5 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 6.9 [q, OSi(CH₂CH₃)₃], 9.5 (q, CH₃-41), 32.8 (t, CH₂-2), 61.2 (t, CH₂-1), 140.7 (s, C-4), 151.3 (d, CH-3), 195.3 (d, CH-5).

HRMS (ED): C₁₂H₂₄O₂Si [M⁺] ber.: 228.1546 gef.: 228.1521.

(E)-5-Methyl-8-(triethylsilyloxy)oct-5-en-2-in-4-ol (*rac*-79)



Zu einer auf 0 °C gekühlte Lösung von 500 mg Aldehyd **78** (2.19 mmol, 1.00 Äq.) in 20 mL Diethylether wurden innerhalb von 30 Minuten 8.76 mL Propinylmagnesiumbromid-Lösung (0.5 M in Tetrahydrofuran, 4.38 mmol, 2.00 Äq.) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für eine weitere Stunde bei 0 °C gerührt und anschließend auf 25 mL Ammoniumchlorid-Lösung geschüttet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit 2 × 25 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (100 mL SiO₂, P/E = 4/1) aufgereinigt und 470 mg Alkohol *rac*-**79** (1.75 mmol, 80%) wurden als farbloses Öl erhalten.

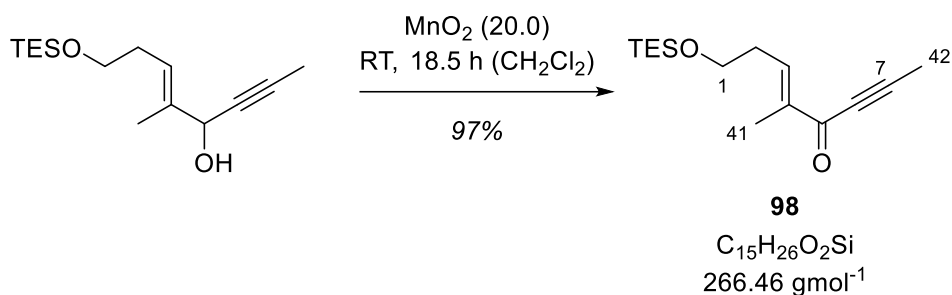
DC: $R_f = 0.32$ (P/E = 4/1) [KMnO₄].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3414 (m, br.) (ν O–H), 2955 (vs) 2913 (s) 2877 (vs) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1459 (m) 1415 (m) (ν C=C), 1100 (vs) 1005 (vs) (ν C–O).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.60 [q, ³ J = 7.9 Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.96 [t, ³ J = 7.9 Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 1.74 (s, 1 H, OH), 1.76 (d, ⁴ J = 1.3 Hz, 3 H, CH₃-41), 1.86 (d, ⁵ J = 2.3 Hz, 3 H, CH₃-42), 2.30 (*virt.* q, ³ J ≈ ³ J = 7.1 Hz, 2 H, CH₂-2), 3.63 (t, ³ J = 7.1 Hz, 2 H, CH₂-1), 4.72 (dd, ³ J = 5.6 Hz, ⁵ J = 2.5 Hz, 1 H, CH-5), 5.61 (ddt, ³ J = 7.2, 5.6 Hz, ⁴ J = 1.3 Hz, 1 H, CH-3).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.8 (q, CH₃-42), 4.6 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 6.9 [q, OSi(CH₂CH₃)₃], 12.5 (q, CH₃-41), 31.8 (t, CH₂-2), 62.3 (t, CH₂-1), 68.4 (d, CH-5), 78.7 (s, C-6), 82.4 (s, C-7), 123.9 (d, CH-3), 136.7 (s, C-4).

HRMS (EI): C₁₅H₂₈O₂Si [M⁺] ber.: 268.1859 gef.: 268.1841.

(E)-5-Methyl-8-(triethylsilyloxy)oct-5-en-2-in-4-on (98)

Eine Lösung von 3.33 g Alkohol *rac*-**79** (12.4 mmol, 1.00 Äq.) in 160 mL Dichlormethan wurde mit 21.6 g Mangan(IV)-oxid (248 mmol, 20.0 Äq.) versetzt und für 18.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite[®] filtriert, mit 50 mL Dichlormethan nachgewaschen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 3.19 g Keton **98** (12.0 mmol, 97%) Produkt als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.56$ (P/E = 4/1) [UV, KMnO₄].

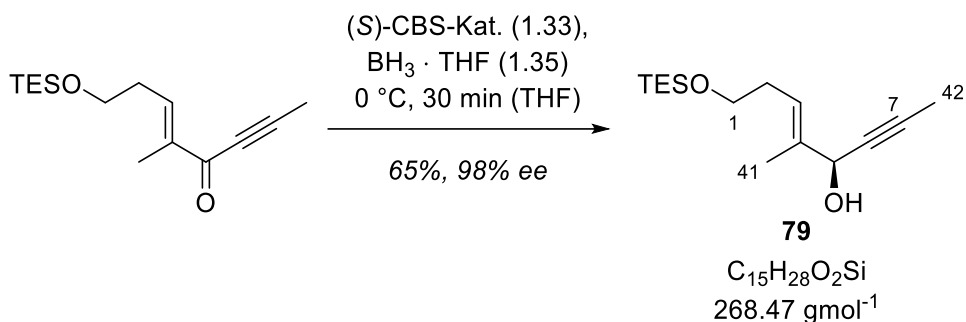
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2955 (s) 2912 (m) 2876 (s) ($\nu_{\text{as,s}}$ C_{sp3}-H), 2219 (m) (ν C≡C), 1632 (vs) (ν C=O), 1280 (s) 1242 (s) 1096 (vs) 1004 (s) (ν C-O).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.62 [q, ³J = 8.0 Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.97 [t, ³J = 8.0 Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 1.80 (d, ⁴J = 1.2 Hz, 3 H, CH₃-41), 2.04 (s, 3 H, CH₃-42), 2.53 (*virt.* q, ³J ≈ ³J = 6.7 Hz, 2 H, CH₂-2), 3.77 (t, ³J = 6.4 Hz, 2 H, CH₂-1), 7.18 (tq, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H, CH-3).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 4.3 (q, CH₃-42), 4.5 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 6.9 [q, OSi(CH₂CH₃)₃], 10.8 (q, CH₃-41), 33.1 (t, CH₂-2), 61.3 (t, CH₂-1), 78.2 (s, C-6), 90.3 (s, C-7), 139.5 (s, C-4), 146.8 (d, CH-3), 180.7 (s, C-5).

HRMS (ESI): C₁₅H₂₆O₂Si [(M+H⁺)] ber.: 267.1775 gef.: 267.1774.

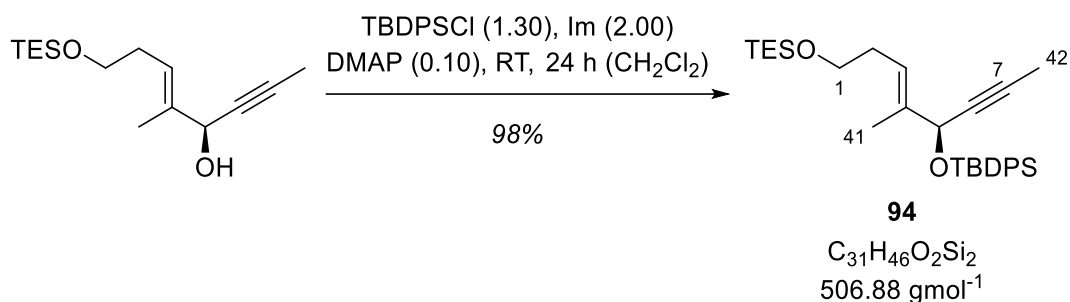
(*S,E*)-5-Methyl-8-(triethylsilyloxy)oct-5-en-2-in-4-ol (79)



Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 4.57 g (*S*)-CBS-Katalysator (16.5 mmol, 1.33 Äq.) in 100 mL Tetrahydrofuran wurde mit einer Lösung von 3.30 g Keton **98** (12.4 mmol, 1.00 Äq.) in 16 mL Tetrahydrofuran versetzt. Es wurden 16.7 mL Boran-Dimethylsulfid-Komplex-Lösung (1.0 M in Dichlormethan, 16.7 mmol, 1.35 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 Minuten bei 0 °C gerührt und die Reaktion anschließend zu 200 mL stark gerührter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegeben. Nachdem die Gasentwicklung nachgelassen hatte, wurde die wässrige Phase mit 4 × 150 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (400 mL SiO₂, P/E = 10/1 → 5/1) aufgereinigt und 2.16 g Alkohol **79** (8.05 mmol, 65%) wurden als farbloses Öl erhalten.

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +22.0$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

Die skalaren spektroskopischen Daten stimmen mit den bei *rac*-**79** angegebenen Werten überein.

(*S,E*)-5-Methyl-4-(*tert*-butyldiphenylsilyloxy)-8-(triethylsilyloxy)oct-5-en-2-in (94)

Zu einer Lösung von 1.24 g Alkohol **79** (4.62 mmol, 1.00 Äq.) in 38 mL Dichlormethan wurden 1.56 mL *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid (1.65 g, 6.00 mmol, 1.30 Äq.), 629 mg Imidazol (9.24 mmol, 2.00 Äq.) und 5.6 mg 4-(Dimethylamino)pyridin (45.8 µmol, 0.01 Äq.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 10 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet und die wässrige Phase mit 2 × 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (100 mL SiO₂, P/E = 50/1) aufgereinigt und 2.30 g Silylether **94** (4.53 mmol, 98%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.88$ (P/E = 4/1) [UV, KMnO₄].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = -14.0$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3072 (w) 3050 (w) (ν C_{Ar}-H), 2955 (m) 2933 (m) 2876 (m) 2858 (m) ($\nu_{\text{as,s}}$ C_{sp3}-H), 1428 (m) (ν C=C), 1105 (vs) 1039 (s) (ν C-O), 822 (s).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.59 [q, $^3J = 7.8$ Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.95 [t, $^3J = 7.8$ Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 1.06 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.72 (d, $^5J = 2.2$ Hz, 3 H, CH₃-42), 1.75 (d, $^4J = 1.2$ Hz, 3 H, CH₃-41), 2.22 (*virt.* q, $^3J \approx ^3J = 7.3$ Hz, 2 H, CH₂-2), 3.51 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, CH₂-1), 4.66 (q, $^5J = 2.2$ Hz, 1 H, CH-5), 5.22 (tq, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1 H, CH-3), 7.34-7.40 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.64-7.67 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.75-7.77 (m, 2 H, CH_{Ar}).

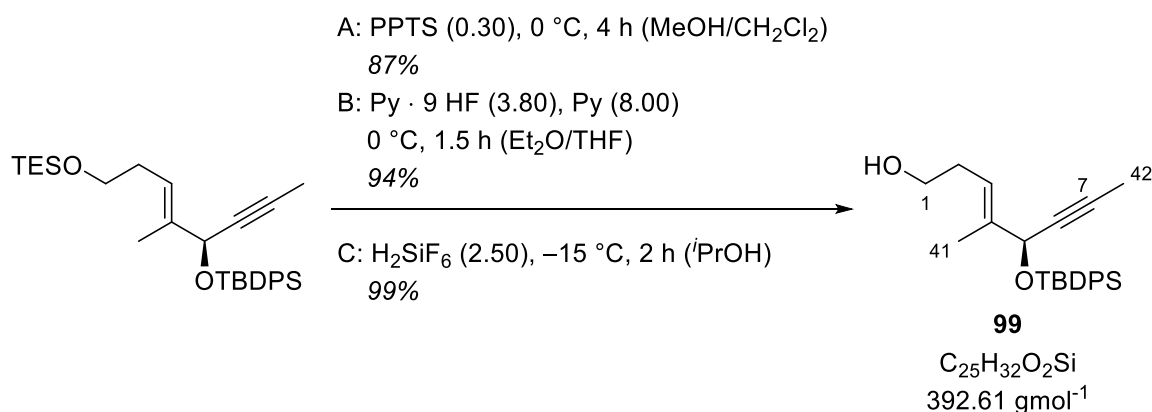
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.7 (q, CH₃-42), 4.6 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 6.9 [q, OSi(CH₂CH₃)₃], 12.3 (q, CH₃-41), 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃], 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃], 31.7 (t, CH₂-2), 62.4 (t, CH₂-1), 69.7 (d, CH-5), 79.7 (s, C-6*), 81.4 (s, C-7*), 122.3 (d, CH-3),

127.4 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 133.9 (s, C_{Ar}), 134.1 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 137.1 (s, C-4).

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₃₁H₄₆O₂Si₂ [(M+NH₄⁺)] ber.: 524.3374 gef.: 524.3374.

(*S,E*)-5-(*tert*-butyldiphenylsilyloxy)-4-methyloct-3-en-6-in-1-ol (99**)**



Variante A:

Eine Lösung von 1.78 g Silylether **94** (3.51 mmol, 1.00 Äq.) in 21.4 mL Methanol und 5.3 mL Dichlormethan wurde auf 0 °C gekühlt. Es wurden 265 mg PPTS (1.05 mmol, 0.30 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für vier Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 25 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet und die wässrige Phase mit 3 × 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (100 mL SiO₂, P/E = 2/1 → 1/1) aufgereinigt und 1.17 g Alkohol **99** (2.97 mmol, 85%) wurden als farbloses Öl erhalten.

Variante B:

Eine Lösung von 2.00 g Silylether **94** (3.95 mmol, 1.00 Äq.) in 56 mL Diethylether und 56 mL Tetrahydrofuran wurde bei 0 °C mit 2.55 mL Pyridin (2.50 g, 31.6 mmol, 8.00 Äq.) und 3.53 mL HF/Pyridin (70%/30%, 3.88 g, 15.0 mmol, 3.80 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1.5 Stunden bei 0 °C gerührt, die Reaktion daraufhin durch Zugabe von 60 mL

Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet und weiteres Natriumhydrogencarbonat als Feststoff bis $\text{pH} > 7$ zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit 3×100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 30 mL Zitronensäure-Lösung (10%) und 30 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (115 mL SiO_2 , Cy/EA = 1/0 \rightarrow 0/1) aufgereinigt und 1.45 g Alkohol **99** (3.69 mmol, 94%) wurden als farbloses Öl erhalten.

Variante C:

Eine Lösung von 1.08 g Silylether **94** (2.13 mmol, 1.00 Äq.) in 74 mL *iso*-Propanol wurde auf -15 °C gekühlt und 2.76 mL Hexafluoridokieselsäure (34% in Wasser, 5.33 mmol, 2.50 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2.5 Stunden bei -15 °C gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von 25 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit 4×25 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 25 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (100 mL SiO_2 , Cy/EA = 1/0 \rightarrow 0/1) aufgereinigt und 832 mg Alkohol **99** (2.12 mmol, 99%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.29$ (P/E = 1/1) [UV, KMnO_4].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = -31.3$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

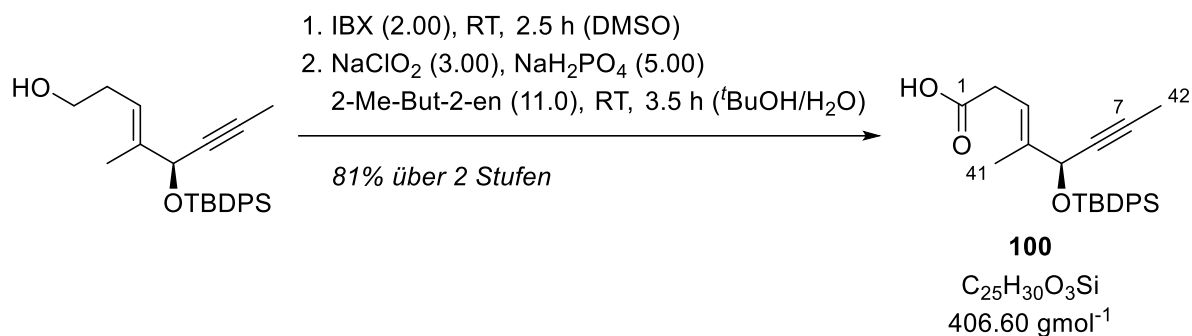
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3355 (m, br.) (v O–H), 3071 (w) 3050 (w) (v C_{Ar} –H), 2957 (m) 2931 (m) 2890 (m) 2858 (s) ($\nu_{\text{as,s}}$ C_{sp^3} –H), 1428 (s) (v C=C), 1112 (vs) 1042 (vs) (v C–O).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.07 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.16 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 1 H, OH), 1.75 (d, $^5J = 2.2$ Hz, 3 H, CH_3 -42), 1.77 (d, $^4J = 1.3$ Hz, 3 H, CH_3 -41), 2.24 (*virt.* hept, $^3J \approx ^3J = 7.3$ Hz, 2 H, CH_2 -2), 3.54 (*virt.* q, $^3J \approx ^3J = 6.4$ Hz, 2 H, CH_2 -1), 4.69 (q, $^5J = 2.2$ Hz, 1 H, CH-5), 5.19 (tq, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H, CH-3), 7.33-7.44 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.65-7.67 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.75-7.77 (m, 2 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 3.8 (q, CH_3 -42), 12.4 (q, CH_3 -41), 19.5 [s, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 27.0 [q, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 31.4 (t, CH_2 -2), 62.3 (t, CH_2 -1), 69.6 (d, CH-5), 79.5 (s, C-6*), 81.5 (s, C-7*), 121.9 (d, CH-3), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 133.9 (s, C_{Ar}), 133.9 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 138.7 (s, C-4).

* Signale vertauschbar.

(*S,E*)-5-(*tert*-butyldiphenylsilyloxy)-4-methyloct-3-en-6-insäure (100)



Eine Lösung von 1.16 g Alkohol **99** (2.96 mmol, 1.00 Äq.) in 41 mL Dimethylsulfoxid wurde mit 1.66 g 2-Iodoxybenzoesäure (5.92 mmol, 2.00 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch für 2.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 150 mL Wasser zugegeben, die wässrige Phase wurde mit 4 × 50 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit 3 × 50 mL Wasser gewaschen. Diese vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 50 mL Pentan/Diethylether = 10/1 extrahiert, alle vereinigten organischen Phasen mit 50 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Das Rohprodukt wurde in 29 mL *tert*-Butanol gelöst und 3.45 mL 2-Methylbut-2-en (2.29 g, 32.6 mmol, 11.0 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde mit einer Lösung von 804 mg Natriumchlorit (8.89 mmol, 3.00 Äq.) und 2.31 g Natriumdihydrogenphosphat (14.8 mmol, 5.00 Äq.) in 28 mL Wasser versetzt und das Reaktionsgemisch für 3.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 100 mL Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben und die wässrige Phase wurde mit 50 mL Dichlormethan und 4 × 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (240 mL SiO₂, P/E = 2/1 → 1/5) aufgereinigt und 976 mg Säure **100** (2.40 mmol, 81% über zwei Stufen) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.23$ (P/E = 1/2) [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = -25.5$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3072 (w) 3049 (w) (ν C_{Ar}-H), 2958 (m) 2931 (s) 2893 (m) 2858 (s) ($\nu_{\text{as,s}}$ C_{sp3}-H), 1711 (vs) (ν C=O), 1428 (s) (ν C=C), 1112 (vs) 1042 (vs) (ν C-O).

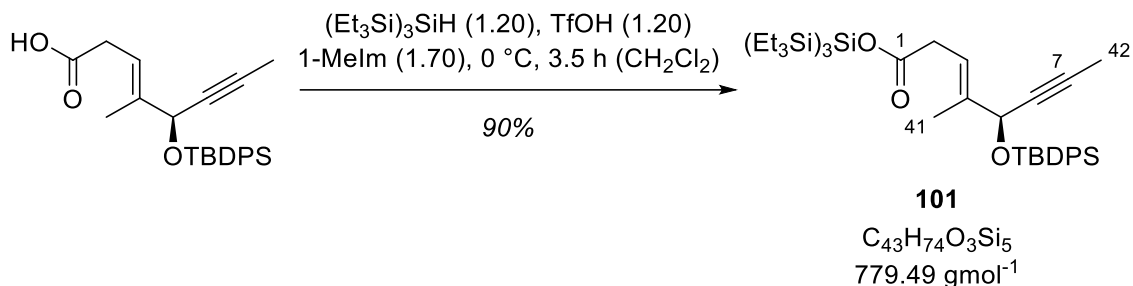
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.07 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.72 (d, ⁵J = 2.3 Hz, 3 H, CH₃-42), 1.76 (d, ⁴J = 1.3 Hz, 3 H, CH₃-41), 3.07 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H, CH₂-2), 4.70 (q, ⁵J = 2.3 Hz, 1 H, CH-5), 5.50 (tq, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H, CH-3), 7.32-7.43 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.65-7.67 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.75-7.77 (m, 2 H, CH_{Ar}).

Das Proton der Carbonsäure konnte nicht zugeordnet werden.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.8 (q, CH₃-42), 12.6 (q, CH₃-41), 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃], 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃], 33.1 (t, CH₂-2), 69.1 (d, CH-5), 79.1 (s, C-6), 81.8 (s, C-7), 117.0 (d, CH-3), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 133.5 (s, C_{Ar}), 133.8 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 139.3 (s, C-4), 177.2 (s, C-1).

HRMS (ESI): C₂₅H₃₀O₃Si [(M+H⁺)] ber.: 407.2037 gef.: 407.2037.

(*S,E*)-5-(*tert*-butyldiphenylsilyloxy)-4-methyloct-3-en-6-insäuretris(triethylsilyl)silanylester (101)



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 252 μ L Trifluormethansulfonsäure (431 mg, 2.87 mmol, 1.20 Äq.) in 4.3 mL Dichlormethan wurden tropfenweise 1.21 mL Tris(triethylsilyl)silan (1.08 g, 2.87 mmol, 1.20 Äq.) gegeben. Die Lösung wurde für 1.5 Stunden bei 0 °C gerührt und anschließend mit 324 μ L 1-Methylimidazol (334 mg, 4.06 mmol, 1.70 Äq.) versetzt. Dann wurde eine Lösung von 972 mg Säure **100** (2.39 mmol, 1.00 Äq.) in 4.3 mL Dichlormethan innerhalb von 5 Minuten zugetropft und das Reaktionsgemisch für 3.5 Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden 30 mL Pentan zugegeben und die resultierende Suspension wurde über Celite[®] filtriert. Der Filterkuchen wurde mit 300 mL Pentan nachgewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats unter

vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (100 mL SiO₂, P/E = 200/1 → 50/1) aufgereinigt und 1.67 g Silylester **101** (2.14 mmol, 90%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.27$ (P/E = 50/1) [UV, KMnO₄, CAM].

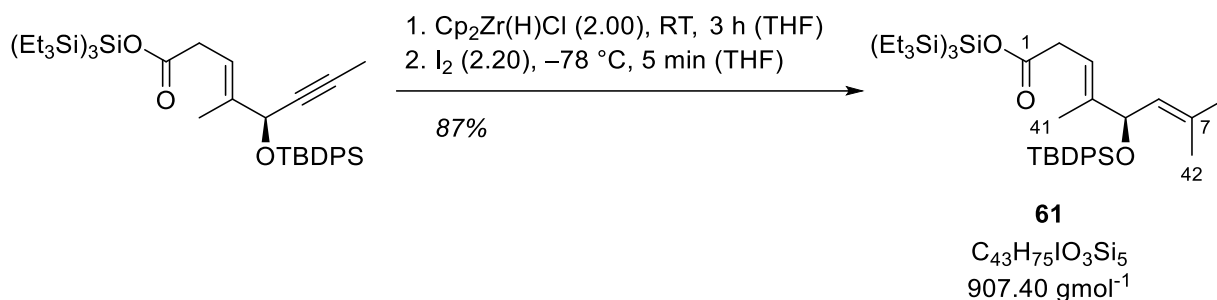
Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = -6.2$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3671 (w), 3072 (w) 3050 (w) (ν C_{Ar}-H), 2953 (vs) 2936 (vs) 2909 (s) 2875 (vs) (ν_{as,s} C_{sp3}-H), 1705 (m) (ν C=O), 1428 (m) (ν C=C), 1004 (vs) (ν C-O).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.78 {q, ³J = 7.8 Hz, 18 H, Si[Si(CH₂CH₃)₃]₃}, 0.99 {t, ³J = 7.8 Hz, 27 H, Si[Si(CH₂CH₃)₃]₃}, 1.06 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.67 (d, ⁵J = 2.1 Hz, 3 H, CH₃-42), 1.72 (d, ⁴J = 1.3 Hz, 3 H, CH₃-41), 2.89 (dd, ²J = 16.8 Hz, ³J = 7.0 Hz, 1 H, CHH-2), 2.96 (dd, ²J = 16.8 Hz, ³J = 7.5 Hz, 1 H, CHH-2), 4.66 (q, ⁵J = 2.1 Hz, 1 H, CH-5), 5.45 (*virt.* tt, ³J ≈ ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H, CH-3), 7.33-7.42 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.65-7.67 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.75-7.76 (m, 2 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.7 (q, CH₃-42), 5.2 {t, Si[Si(CH₂CH₃)₃]₃}, 8.7 {q, Si[Si(CH₂CH₃)₃]₃}, 12.4 (q, CH₃-41), 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃], 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃], 35.2 (t, CH₂-2), 69.3 (d, CH-5), 79.2 (s, C-6), 81.7 (s, C-7), 118.7 (d, CH-3), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 133.6 (s, C_{Ar}), 134.0 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 138.0 (s, C-4), 173.3 (s, C-1).

HRMS (ESI): C₄₃H₇₄O₃Si₅ [(M+H⁺)] ber.: 779.4557 gef.: 779.4558
[(M+NH₄⁺)] ber.: 796.4822 gef.: 796.4821.

(R,3E,6E)-5-(tert-butylidiphenylsilyloxy)-7-iod-4-methylocta-3,6-diensäuretris(triethylsilyl)silanylester (61)

Zu einer Suspension von 199 mg Bis(cyclopentadienyl)zirconiumchlorhydrid (770 μmol , 2.00 Äq.) in 2 mL Tetrahydrofuran wurde eine Lösung von 300 mg Silylester **101** (385 μmol , 1.00 Äq.) in 2 mL Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine dunkelgelbe Lösung bildete. Diese wurde anschließend auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und innerhalb von einer Minute mit einer Lösung von 215 mg Iod (847 μmol , 2.20 Äq.) in 1 mL Tetrahydrofuran versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere vier Minuten bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und dann die Reaktion durch schnelle Zugabe von 3 mL Natriumthiosulfat-Lösung unter starkem Schwenken beendet. Nach dem Auftauen wurde die wässrige Phase mit $3 \times 15\text{ mL}$ Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (40 mL SiO₂, P/E = 100/1) aufgereinigt und 303 mg Iodid **61** (333 μmol , 87%) wurden als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.44$ (P/E = 50/1) [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = -37.0$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

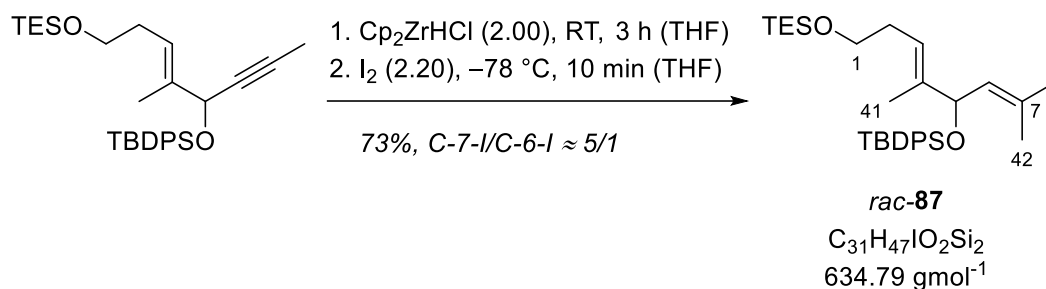
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3072 (w) 2953 (vs) (v C_{Ar}-H), 2936 (vs) 2909 (s) 2875 (vs) (v_{as,s} C_{sp3}-H), 1704 (m) (v C=O), 1428 (m) (v C=C), 1112 (s) 1004 (vs) (v C-O).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.79 {q, ³J = 7.7 Hz, 18 H, Si[Si(CH₂CH₃)₃]₃}, 1.00 {t, ³J = 7.7 Hz, 27 H, Si[Si(CH₂CH₃)₃]₃}, 1.04 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.55 (d, ⁴J = 1.3 Hz, 3 H, CH₃-41), 1.80 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 3 H, CH₃-42), 2.95 (d, ³J = 7.2 Hz, 2 H, CH₂-2), 4.54 (d, ³J = 8.9 Hz, 1 H, CH-5), 5.59 (tq, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H, CH-3), 6.13 (dq, ³J = 8.9, 1.5 Hz, 1 H, CH-6), 7.35-7.42 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.62-7.67 (m, 4 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 5.2 {t, $\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]_3$ }, 8.7 {q, $\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]_3$ }, 12.6 (q, CH_3 -41), 19.5 [s, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 27.0 [q, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 27.9 (q, CH_3 -42), 35.2 (t, CH_2 -2), 75.2 (d, CH -5), 96.6 (s, C-7), 118.0 (d, CH -3), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.9 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 133.5 (s, C_{Ar}), 133.7 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 138.2 (s, C-4), 142.1 (d, CH -6), 173.4 (s, C-1).

HRMS (ESI): $\text{C}_{43}\text{H}_{75}\text{IO}_3\text{Si}_5$ [($\text{M}+\text{NH}_4^+$)] ber.: 924.3945 gef.: 924.3949.

(3*E*,6*E*)-5-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-1-(triethylsilyloxy)-7-iod-4-methyl-octa-3,6-dien (*rac*-87)



Eine Suspension von 50.9 mg Bis(cyclopentadienyl)zirconiumchloridhydrid (197 μmol , 2.00 Äq.) in 380 μL Tetrahydrofuran wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 50.0 mg Silan *rac*-94 (98.6 μmol , 1.00 Äq.) in 380 μL Tetrahydrofuran versetzt und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die gelbe Lösung auf -78°C gekühlt. Es wurde eine Lösung von 55.1 mg Iod (217 μmol , 2.20 Äq.) in 450 μL Tetrahydrofuran zugegeben und das Reaktionsgemisch für zehn Minuten gerührt. Dann wurde die Reaktion durch schnelle Zugabe von 5 mL Natriumthiosulfat-Lösung und gründliche Durchmischung durch starkes Schwenken beendet. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde die wässrige Phase mit 3×10 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (20 mL SiO_2 , P/E = 100/1) aufgereinigt und 45.4 mg Iodid *rac*-87 (71.5 μmol , 73%) wurden als farbloses Öl erhalten. Das Produkt lag als Regioisomerengemisch C-7-Iodid/C-6-Iodid \approx 5/1 vor.

DC: $R_f = 0.70$ (P/E = 30/1), [UV, KMnO_4].

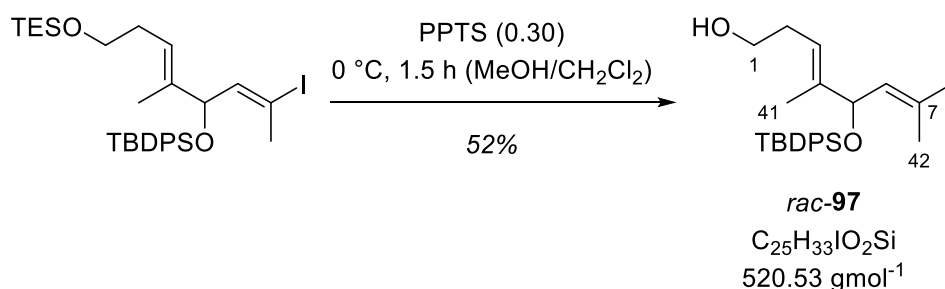
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3072 (w) 3050 (w) (ν C_{Ar}-H), 2954 (s) 2932 (m) 2911 (m) 2876 (m) 2858 (m) ($\nu_{as,s}$ C_{sp³}-H), 1428 (m) (ν C=C), 1104 (vs) (ν C-O), 738 (vs), 700 (vs).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.60 [q, ³J = 8.0 Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.96 [t, ³J = 8.0 Hz, 9 H, Si(CH₂CH₃)₃], 1.04 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.59 (d, ⁴J = 1.2 Hz, 3 H, CH₃-41), 1.84 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 3 H, CH₃-42), 2.23 (*virt.* q, ³J ≈ ³J = 7.2 Hz, 2 H, CH₂-2), 3.54 (t, ³J = 7.3 Hz, 1 H, CHH-1), 3.54 (t, ³J = 7.2 Hz, 1 H, CHH-1), 4.52 (d, ³J = 8.8 Hz, 1 H, CH-5), 5.36 (*virt.* tt, ³J = 7.3, 1.4 Hz, 1 H, CH-3), 6.18 (dq, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, CH-6), 7.34-7.44 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.63-7.68 (m, 4 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 4.6 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 7.0 [q, Si(CH₂CH₃)₃], 12.4 (q, CH₃-41), 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃], 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃], 27.9 (q, CH₃-42), 31.6 (t, CH₂-2), 62.4 (t, CH₂-1), 75.7 (d, CH-5), 96.1 (s, C-7), 121.8 (d, CH-3), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 133.7 (s, C_{Ar}), 133.8 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 137.2 (s, C-4), 142.6 (d, CH-6).

HRMS (ESI): C₃₁H₄₇IO₂Si₂ [(M+NH₄⁺)] ber.: 652.2498 gef.: 652.2491.

(3E,6E)-5-(tert-Butyldiphenylsilyloxy)-7-iod-4-methyl-octa-3,6-dien-1-ol (*rac*-97)



Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 281 mg Silylether *rac*-87 (444 μmol, 1.00 Äq.) in 2.70 mL Methanol und 675 μL Dichlormethan wurde mit 33.4 mg Pyridinium-*para*-toluolsulfonat (133 μmol, 0.30 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1.5 Stunden bei 0 °C gerührt, die Reaktion anschließend durch Zugabe von 5 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet und die wässrige Phase mit 3 × 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (20 mL

SiO₂, P/E = 10/1 → 3/1) aufgereinigt und 121 mg Alkohol *rac*-**97** (232 μmol, 52%) wurden als farbloses Öl erhalten.

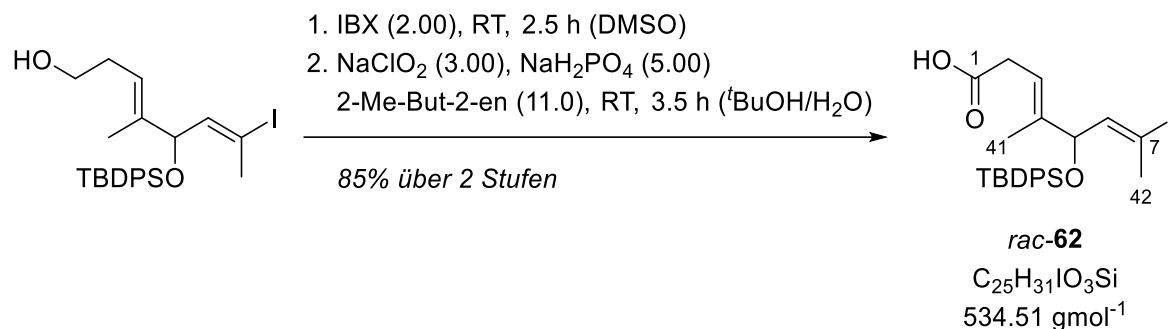
DC: $R_f = 0.38$ (P/E = 1/1), [UV, KMnO₄].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3328 (w, br.) (ν O-H), 3071 (w) 3049 (w) (ν C_{Ar}-H), 2957 (m) 2930 (s) 2893 (m) 2857 (s) (ν_{as,s} C_{sp3}-H), 1428 (s) (ν C=C), 1111 (vs) 1076 (vs) 1041 (vs) (ν C-O), 822 (s).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.05 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.15 (t, ³J = 6.0 Hz, 1 H, OH), 1.60-1.61 (m, 3 H, CH₃-41), 1.89 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 3 H, CH₃-42), 2.22-2.29 (m, 2 H, CH₂-2), 3.57 (*virt.* q, ³J = 6.4 Hz, 1 H, CH₂-1), 4.55 (d, ³J = 8.8 Hz, 1 H, CH-5), 5.33 (*virt.* tt, ³J = 7.2, 1.1 Hz, 1 H, CH-3), 6.20 (dq, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, CH-6), 7.34-7.43 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.63-7.66 (m, 4 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 12.5 (q, CH₃-41), 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃], 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃], 28.1 (q, CH₃-42), 31.3 (t, CH₂-2), 62.4 (t, CH₂-1), 75.7 (d, CH-5), 96.2 (s, C-7), 121.3 (d, CH-3), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 133.7 (s, C_{Ar}), 133.8 (s, C_{Ar}), 135.9 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 138.8 (s, C-4), 142.6 (d, CH-6).

HRMS (ESI): C₂₅H₃₃IO₂Si [(M+H⁺)] ber.: 521.1367 gef.: 521.1361
 [(M+NH₄⁺)] ber.: 538.1633 gef.: 538.1626
 [(M+Na⁺)] ber.: 543.1187 gef.: 543.1181
 [(M+K⁺)] ber.: 559.0926 gef.: 559.0919.

(3E,6E)-5-(tert-Butyldiphenylsilyloxy)-7-iod-4-methyl-octa-3,6-diensäure (rac-62)

Eine Lösung von 121 mg Alkohol *rac-97* (232 μ mol, 1.00 Äq.) in 4.5 mL Dimethylsulfoxid wurde mit 130 mg 2-Iodoxybenzoesäure (463 μ mol, 2.00 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 5 mL Wasser zugegeben, die wässrige Phase wurde mit 3×10 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Das Rohprodukt wurde in 2.3 mL *tert*-Butanol gelöst und 271 μ L 2-Methylbut-2-en (179 mg, 2.55 mmol, 11.0 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde mit einer Lösung von 62.9 mg Natriumchlorit (695 μ mol, 3.00 Äq.) und 158 mg Natriumdihydrogenphosphat (1.16 mmol, 5.00 Äq.) in 3 mL Wasser versetzt und das Reaktionsgemisch für 2.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 20 mL Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben und die wässrige Phase wurde mit 2×50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 105 mg Carbonsäure *rac-62* (197 μ mol, 85%) als farbloses Öl isoliert.

DC: $R_f = 0.29$ (P/E = 1/1), [UV, KMnO₄].

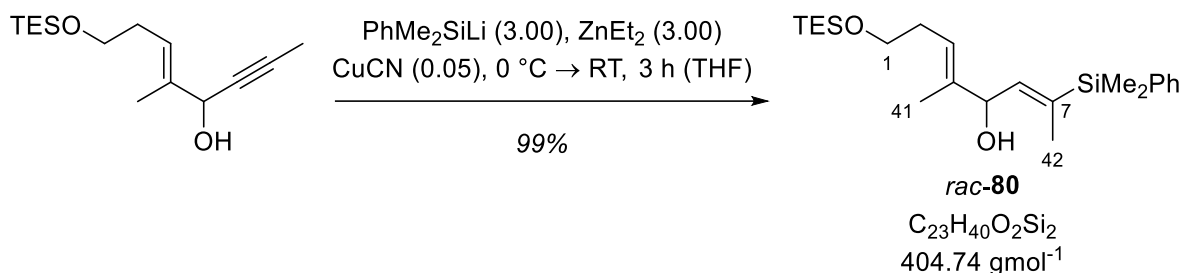
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3071 (w) 3049 (w) (ν C_{Ar}-H), 2958 (m) 2931 (m) 2893 (m) 2858 (s) ($\nu_{as,s}$ C_{sp3}-H), 1709 (vs) (ν C=O), 1427 (s) (ν C=C), 1111 (vs) 1073 (vs) 1042 (s) (ν C-O), 822 (s).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.04 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.60 (br. s, 3 H, CH₃-41), 1.84 (br. s, 3 H, CH₃-42), 3.05 (d, ³J = 7.2 Hz, 2 H, CH₂-2), 4.56 (d, ³J = 8.9 Hz, 1 H, CH-5), 5.61 (t, ³J = 7.2, 1.1 Hz, 1 H, CH-3), 6.17 (d, ³J = 8.9 Hz, 1 H, CH-6), 7.33-7.42 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.63-7.67 (m, 4 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 12.6 (q, CH₃-41), 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 28.0 (q, CH₃-42), 33.0 (t, CH₂-2), 75.4 (d, CH-5), 96.6 (s, C-7), 117.2 (d, CH-3), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 133.4 (s, C_{Ar}), 133.6 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 139.1 (s, C-4), 142.2 (d, CH-6), 174.4 (s, C-1).

HRMS (ESI): C₂₅H₃₁IO₃Si [(M+H⁺)] ber.: 535.1160 gef.: 535.1156
 [(M+NH₄⁺)] ber.: 552.1425 gef.: 552.1422
 [(M+Na⁺)] ber.: 557.0979 gef.: 557.0983
 [(M+K⁺)] ber.: 573.0719 gef.: 573.0715.

2.1.2. Nicht zielführende Versuche zur Synthese des C1-C7-Fragments

(2E,5E)-2-(Dimethylphenylsilyl)-5-methyl-8-(triethylsilyloxy)octa-2,5-dien-4-ol (*rac*-80)

Lithium-Draht wurde mit Ethanol gesäubert und in Pentan in ca. 3 mm lange Stücke geschnitten. Die Stücke wurden in einem mit Pentan gefüllten Mörser zu möglichst flachen Scheiben gedrückt. 64.0 mg Lithium-Scheiben (9.22 mmol, 8.84 Äq.) wurden in einem Reaktionsgefäß unter Vakuum von verbliebenem Lösungsmittel befreit. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß im Argon-Gegenstrom geöffnet und die Lithium-Scheiben mit einem scharfkantigen Glasstab mechanisch zerkratzt, gebogen und gebrochen.

Es wurden 1.0 mL Tetrahydrofuran sowie 500 mg 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (1.85 mmol, 1.77 Äq.), welches zuvor mit einem Heißluftgebläse in der Vorratsflasche geschmolzen wurde, zugegeben. Das Gemisch wurde zunächst bei Raumtemperatur gerührt, wobei je nach Ansatz bereits eine grüne Färbung auftrat. Andernfalls wurde das Gemisch mit einem Heißluftgebläse auf 70-80°C erhitzt. Sobald die grüne Färbung eintrat, wurden weitere 2.5 mL Tetrahydrofuran zugegeben und das Gemisch wurde für 20 Stunden bei 0 °C gerührt. Die entstandene Lösung wurde mit einer Spritze von verbliebenem Lithium abgetrennt und ein Aliquot mit einer Lösung von Menthol in Tetrahydrofuran titriert. Die Konzentration wurde als 0.92 M bestimmt.

Eine Lösung von 3.13 mL Diethylzink (1.0 M in Hexan, 3.13 mmol, 3.00 Äq.) wurde bei 0 °C mit 3.40 mL der ebenfalls auf 0 °C gekühlten Lösung von Dimethylphenylsilyllithium (0.92 M in Tetrahydrofuran, 3.13 mmol, 3.00 Äq.) versetzt. Nach 20 Minuten wurden 4.66 mg Kupfer(I)-cyanid (52.0 µmol, 0.05 Äq.) gefolgt von einer Lösung von 280 mg Alkin *rac*-79 (1.04 mmol, 1.00 Äq.) in 3.1 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Nach 15 Minuten bei 0 °C wurde das Reaktionsgemisch für 2.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch vorsichtige Zugabe von 15 mL Ammoniumchlorid-Lösung und 50 mL Eiswasser beendet. Die wässrige Phase wurde mit 5 × 50 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der

Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (100 mL SiO₂, P/EA = 30/1 → 10/1) aufgereinigt und 418 mg Silan *rac*-**80** (1.03 mmol, 99%) wurden als farbloses Öl erhalten. Das Produkt war noch zusätzlich mit einer Dimethylphenylsilyl-Spezies verunreinigt. Wurde es einer zweiten Säulenchromatographie (80 mL SiO₂, CH₂Cl₂) unterworfen, so konnte das Produkt als Reinstoff erhalten werden.

DC: $R_f = 0.57$ (P/E/CH₂Cl₂ = 10/3/12), [UV, KMnO₄].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3400 (w, br.) (ν O–H), 2955 (m) 2912 (m) 2876 (m) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1428 (m) (ν C=C), 1247 (m), 1108 (s) 1004 (s) (ν C–O), 814 (vs).

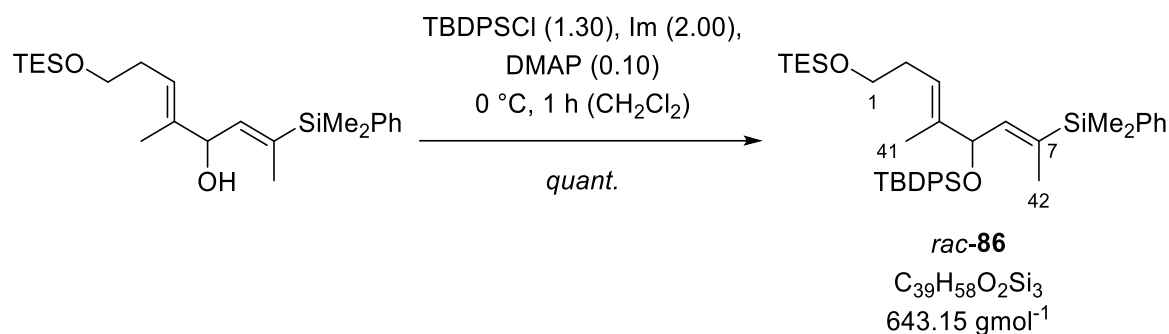
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.35 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.35 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.60 [q, ³J = 8.0 Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.96 [t, ³J = 8.0 Hz, 9 H, Si(CH₂CH₃)₃], 1.48 (d, ³J = 3.1 Hz, 1 H, OH), 1.63 (d, ⁴J = 1.3 Hz, 3 H, CH₃-41), 1.72 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 3 H, CH₃-42), 2.30 (*virt.* q, ³J ≈ ³J = 7.2 Hz, 2 H, CH₂-2), 3.61 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H, CH₂-1), 4.91 (dd, ³J = 7.7, 3.1 Hz, 1 H, CH-5), 5.49-5.52 (m, 1 H, CH-3), 5.82 (dq, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, CH-6), 7.33-7.36 (m, 3 H, CH_{Ar}), 7.47-7.49 (m, 2 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -3.5 [q, Si(CH₃)], -3.4 [q, Si(CH₃)], 4.6 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 6.9 [q, Si(CH₂CH₃)₃], 12.6 (q, CH₃-41), 15.5 (q, CH₃-42), 31.7 (t, CH₂-2), 62.5 (t, CH₂-1), 73.7 (d, CH-5), 122.1 (d, CH-3), 127.9 (d, CH_{Ar}), 129.1 (d, CH_{Ar}), 134.1 (d, CH_{Ar}), 137.7 (s, C_{Ar}), 138.1 (s, C-4*), 138.4 (s, C-7*), 141.4 (d, CH-6).

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₂₃H₄₀O₂Si₂ [(M+H⁺)] ber.: 405.2640 gef.: 405.2640.

(3E,6E)-5-(tert-Butyldiphenylsilyloxy)-1-(triethylsilyloxy)-4-methyl-7-(dimethylphenylsilyl)octa-3,6-dien (rac-86)



Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 250 mg Alkohol *rac-80* (618 μmol , 1.00 Äq.) in 5.3 mL Dichlormethan wurde mit 84.1 mg Imidazol (1.24 mmol, 2.00 Äq.), 7.55 mg 4-(Dimethylamino)pyridin (61.8 μmol , 0.10 Äq.) und 209 μL *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid (221 mg, 803 μmol , 1.30 Äq.) versetzt. Die entstandene Suspension wurde für eine Stunde bei 0 °C gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von 12 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit $2 \times 15\text{ mL}$ Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (60 mL SiO_2 , P/E = 100/1) aufgereinigt und 397 mg Silan *rac-86* (618 μmol , *quant.*) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.60$ (P/E = 30/1), [UV, KMnO_4].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3070 (w) 3050 (w) (ν $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 2954 (m) 2933 (m) 2876 (m) 2858 (m) ($\nu_{\text{as,s}}$ $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1428 (m) (ν $\text{C}=\text{C}$), 1106 (s) (ν C-O), 736 (vs), 698 (vs).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.26 [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.60 [q, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, 6 H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.96 [t, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.04 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.20 (d, $^4J = 1.7\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}_3\text{-42}$), 1.59 (d, $^4J = 1.3\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}_3\text{-41}$), 2.22-2.29 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-2}$), 3.51-3.56 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-1}$), 4.78 (d, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, 1 H, CH-5), 5.34 (*virt. tt*, $^3J = 7.3, 1.3\text{ Hz}$, 1 H, CH-3), 5.86 (dq, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, $^4J = 1.7\text{ Hz}$, 1 H, CH-6), 7.27-7.39 (m, 11 H, CH_{Ar}), 7.62-7.65 (m, 4 H, CH_{Ar}).

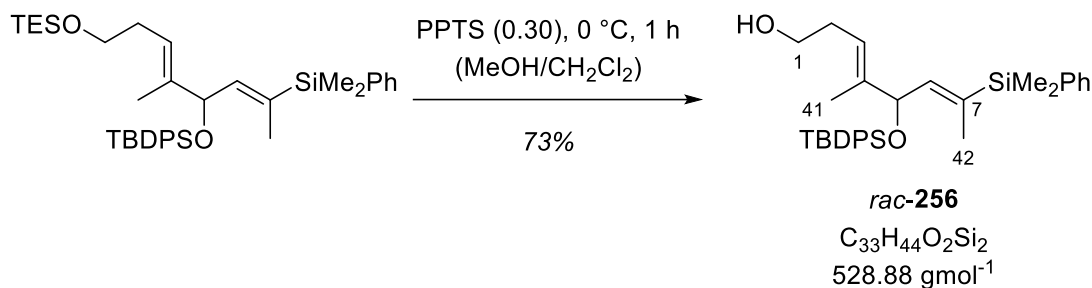
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -3.5 [q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], -3.5 [q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 4.6 [t, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 7.0 [q, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 12.5 (q, $\text{CH}_3\text{-41}$), 15.0 (q, $\text{CH}_3\text{-42}$), 19.5 [s, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 27.1 [q, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 31.7 (t, $\text{CH}_2\text{-2}$), 62.6 (t, $\text{CH}_2\text{-1}$), 74.9 (d, CH-5), 120.9 (d,

CH-3), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 128.9 (d, CH_{Ar}), 129.5 (d, CH_{Ar}), 129.5 (d, CH_{Ar}), 134.1 (d, CH_{Ar}), 134.2 (s, C-7*), 134.3 (s, C_{Ar}*), 134.6 (s, C_{Ar}*), 135.7 (d, CH_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 138.2 (s, C-4), 142.8 (d, CH-6).

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₃₉H₅₈O₂Si₃ [(M+NH₄⁺)] ber.: 660.4083 gef.: 660.4083
[(M+K⁺)] ber.: 681.3376 gef.: 681.3377.

(3*E*,6*E*)-5-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-4-methyl-7-(dimethylphenylsilyl)octa-3,6-dien-1-ol (*rac*-256)



Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 150 mg Silan **86** (239 µmol, 1.00 Äq.) in 2.0 mL Methanol und 0.5 mL Dichlormethan wurde mit 18.0 mg Pyridinium-4-toluolsulfonat (71.7 µmol, 0.30 Äq.) versetzt. Nach einer Stunde bei 0 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von 20 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet, die wässrige Phase mit 3 × 20 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (20 mL SiO₂, P/E = 4/1) aufgereinigt und 89.5 mg Alkohol *rac*-**256** (175 µmol, 73%) wurden als farbloses Öl erhalten.

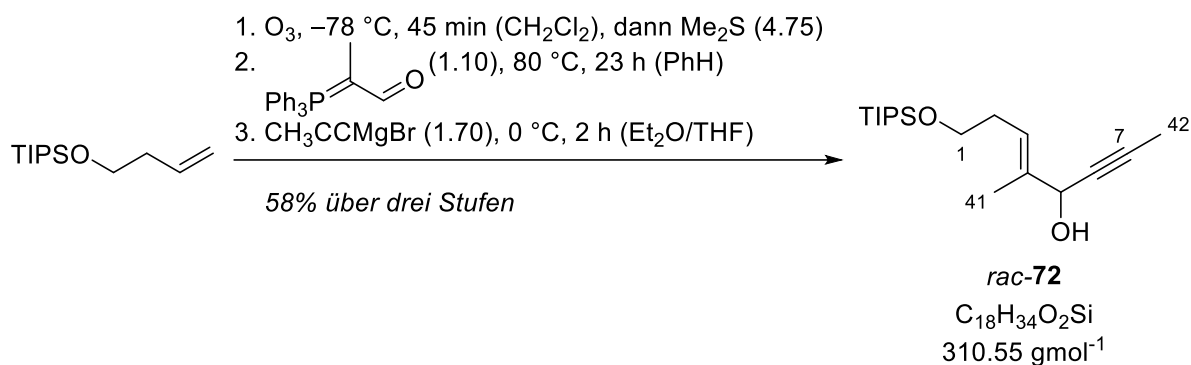
DC: *R*_f = 0.24 (P/E = 4/1), [UV, KMnO₄].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.28 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.28 [s, 3 H, Si(CH₃)], 1.05 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.25 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 3 H, CH₃-42), 1.61 (d, ⁴*J* = 1.3 Hz, 3 H, CH₃-41), 2.24-2.29 (m, 2 H, CH₂-2), 3.54-3.58 (m, 2 H, CH₂-1), 4.82 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 1 H, CH-5), 5.32 (*virt. tt*, ³*J* = 7.5, 1.3 Hz, 1 H, CH-3), 5.87 (dq, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H, CH-6), 7.27-7.40 (m, 11 H, CH_{Ar}), 7.63-7.64 (m, 4 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -3.5 [q, Si(CH₃)], -3.5 [q, Si(CH₃)], 12.6 (q, CH₃-41), 15.1 (q, CH₃-42), 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃], 31.3 (t, CH₂-2), 62.5 (t, CH₂-1), 74.8 (d, CH-5), 120.4 (d, CH-3), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 129.0 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 134.1 (d, CH_{Ar}), 134.3 (s, C-7*), 134.4 (s, C_{Ar}*), 134.6 (s, C_{Ar}*), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 138.3 (s, C-4), 142.7 (d, CH-6).

* Signale vertauschbar.

(E)-5-Methyl-8-(tri-*iso*-propylsilyloxy)oct-5-en-2-in-4-ol (*rac*-72)



Eine Lösung von 5.91 g Silylether **70** (25.9 mmol, 1.00 Äq.) in 10 mL Dichlormethan wurde mit einer Spatelspitze Sudan III versetzt und auf -78 °C gekühlt. Daraufhin wurde für 45 Minuten Ozon eingeleitet, bis eine grüne Färbung der Lösung zu sehen war. Es wurde für weitere zehn Minuten Argon durch die Lösung geleitet und diese anschließend mit 9.00 mL Dimethylsulfid (7.65 g, 123 mmol, 4.75 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde innerhalb von 16 Stunden auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend wurden 20 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit 3 × 20 mL Dichlormethan extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Der rohe Aldehyd wurde in 66 mL Benzol gelöst und 7.66 g 2-(Triphenylphosphoryliden)propionaldehyd (**71**) (24.1 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 23 Stunden bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 100 mL Pentan aufgeschlämmt und über Celite[®] filtriert. Der Filterkuchen wurde mit weiteren 100 mL Pentan nachgewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Das

Rohprodukt wurde mittels Kugelrohrdestillation (140 °C, 0.05 mbar) von festen Rückständen abdestilliert. Es wurden 6.00 g eines immer noch verunreinigten Produkts erhalten.

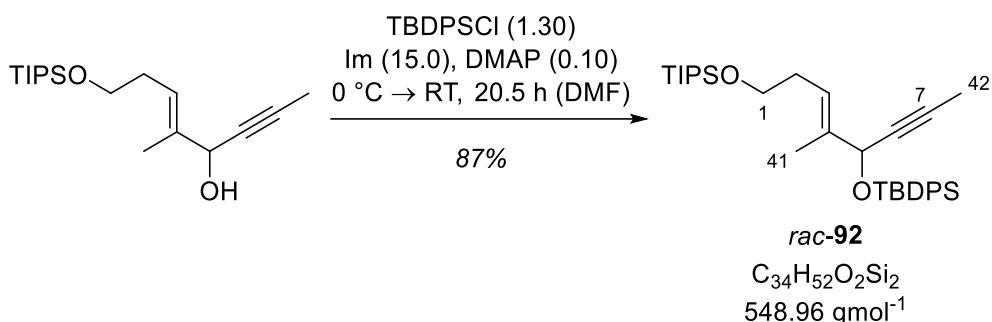
Von diesem Rohprodukt wurden 3.00 g in 80 mL Diethylether gelöst und bei 0 °C mit 44 mL Propinylmagnesiumbromid-Lösung (0.5 M in Tetrahydrofuran, 22.0 mmol, 1.70 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für zwei Stunden bei 0 °C gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von 50 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit 2 × 50 mL Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (80 mL SiO₂, P/E = 10/1) aufgereinigt und 2.32 g Alkohol *rac*-**72** (7.47 mmol, 58% über drei Stufen) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.31$ (P/E = 4/1) [KMnO₄].

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.05-1.08 {m, 21 H, OSi(CH(CH₃)₂)₃}, 1.68 (d, ³J = 5.4 Hz, 1 H, OH), 1.76 (d, ⁴J = 1.3 Hz, 3 H, CH₃-41), 1.86 (d, ⁵J = 2.4 Hz, 3 H, CH₃-42), 2.31 (*virt.* q, ³J ≈ ³J = 7.0 Hz, 2 H, CH₂-2), 3.71 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H, CH₂-1), 4.72 (dd, ³J = 5.4 Hz, ⁵J = 2.4 Hz, 1 H, CH-5), 5.65 (*virt.* tt, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H, CH-3).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.8 (q, CH₃-42), 12.2 [d, OSi(CH)₃], 12.6 (q, CH₃-41), 18.2 {q, OSi(CH(CH₃)₂)₃}, 31.9 (t, CH₂-2), 62.9 (t, CH₂-1), 68.5 (d, CH-5), 78.7 (s, C-6), 82.4 (s, C-7), 124.2 (d, CH-3), 136.5 (s, C-4).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[43]

**(E)-5-Methyl-4-(tert-butylidiphenylsilyloxy)-8-(tri-iso-propylsilyloxy)oct-5-en-2-in
(rac-92)**

Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 100 mg Alkohol *rac-72* (322 μmol , 1.00 Äq.) in 9.6 mL *N,N*-Dimethylformamid wurde mit 329 mg Imidazol (4.83 mmol, 15.0 Äq.), 3.90 mg 4-(Dimethylamino)pyridin (32.2 μmol , 0.10 Äq.) und 109 μL *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid (115 mg, 419 μmol , 1.30 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 20.5 Stunden auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend wurden 25 mL Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit 3 \times 50 mL Pentan/Diethylether = 10/1 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (20 mL SiO_2 , P/E = 20/1) aufgereinigt und 154 mg Alkohol *rac-92* (281 μmol , 87%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.88$ (P/E = 4/1) [KMnO_4].

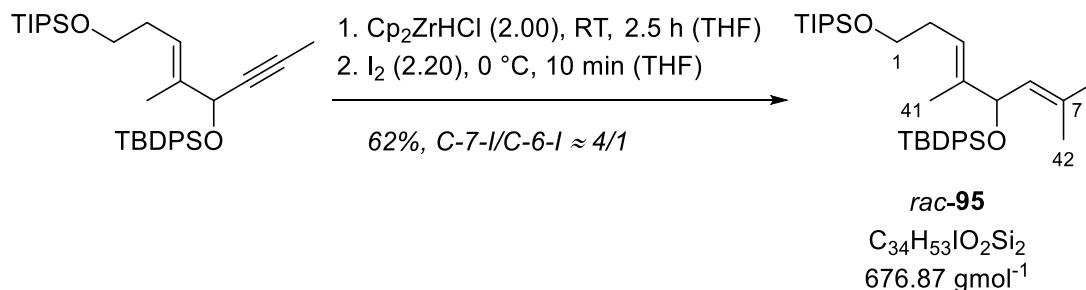
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.04-1.07 {m, 30 H, $\text{OSi}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$ }, 1.72 (d, $^5J = 2.2$ Hz, 3 H, CH_3 -42), 1.75 (d, $^4J = 1.3$ Hz, 3 H, CH_3 -41), 2.24 (*virt.* q, $^3J \approx ^3J = 7.3$ Hz, 2 H, CH_2 -2), 3.59 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 1 H, CHH -1), 3.59 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 1 H, CHH -1), 4.66 (q, $^5J = 2.2$ Hz, 1 H, CH-5), 5.25 (*virt.* tt, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H, CH-3), 7.32-7.41 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.64-7.66 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.75-7.77 (m, 2 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 3.8 (q, CH_3 -42), 12.1 [d, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], 12.3 (q, CH_3 -41), 18.2 {q, $\text{OSi}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ }, 19.5 [s, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 27.0 [q, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 31.9 (t, CH_2 -2), 62.9 (t, CH_2 -1), 69.7 (d, CH-5), 79.6 (s, C-6*), 81.4 (s, C-7*), 122.5 (d, CH-3), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 133.8 (s, C_{Ar}), 134.1 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.9 (s, C-4).

* Signale vertauschbar.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[43]

(3E,6E)-5-(tert-Butyldiphenylsilyloxy)-1-(tri-*iso*-propylsilyloxy)-7-iod-4-methyl-octa-3,6-dien (*rac*-95)



Zu einer Suspension von 47.0 mg Bis(cyclopentadienyl)zirconiumchlorhydrid (182 μmol , 2.00 Äq.) in 380 μL Tetrahydrofuran wurde eine Lösung von 50 mg Silylether *rac*-92 (91.1 μmol , 1.00 Äq.) in 380 μL Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Lichtausschluss für 2.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine dunkelgelbe Lösung bildete. Diese wurde anschließend auf 0 °C abgekühlt und innerhalb von einer Minute mit einer Lösung von 50.9 mg Iod (200 μmol , 2.20 Äq.) in 450 μL Tetrahydrofuran versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere neun Minuten bei 0 °C gerührt und dann die Reaktion durch schnelle Zugabe von 5 mL Natriumthiosulfat-Lösung unter starkem Schwenken beendet. Nach dem Auftauen wurde die wässrige Phase mit 3 \times 10 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (20 mL SiO_2 , P/E = 100/1) aufgereinigt und 38.5 mg Iodid *rac*-95 (56.9 μmol , 62%) wurden als gelbliches Öl erhalten. Das Produkt lag als Regioisomerenmisch C-7-Iodid/C-6-Iodid \approx 4/1 vor.

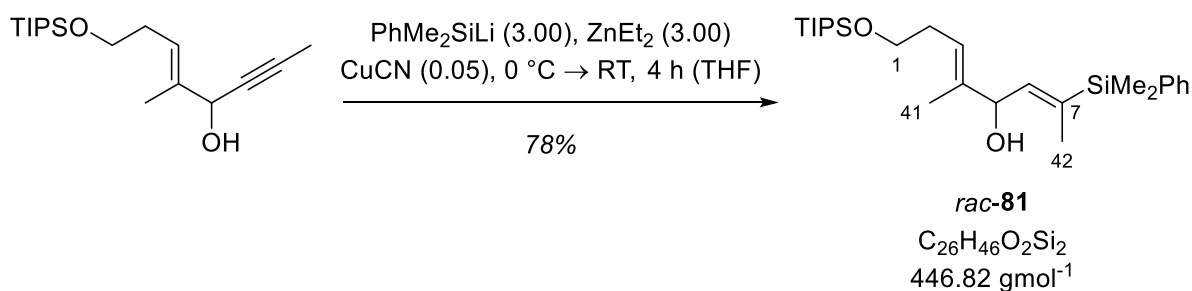
DC: $R_f = 0.87$ (P/E = 20/1), [UV, KMnO_4].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3072 (w) (ν $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 2942 (vs) 2892 (s) 2865 (vs) ($\nu_{\text{as,s}}$ $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1463 (m) (ν $\text{C}=\text{C}$), 1106 (vs) (ν C-O), 882 (m), 701 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.04-1.06 {m, 30 H, $\text{OSi}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$ }, 1.60 (br. s, 3 H, CH_3 -41), 1.83 (d, $^4J = 1.5$ Hz, 3 H, CH_3 -42), 2.25 (*virt.* q, $^3J \approx ^3J = 7.1$ Hz, 2 H, CH_2 -2), 3.62 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 1 H, CHH -1), 3.63 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 1 H, CHH -1), 4.52 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1 H, CH -5), 5.39 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 1 H, CH -3), 6.18 (dq, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H, CH -6), 7.34-7.42 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.63-7.67 (m, 4 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 12.1 [d, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], 12.4 (q, CH_3 -41), 18.2 {q, $\text{OSi}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ }, 19.5 [s, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 27.0 [q, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 27.9 (q, CH_3 -42), 31.7 (t, CH_2 -2), 63.0 (t, CH_2 -1), 75.8 (d, CH -5), 96.1 (s, C-7), 122.1 (d, CH -3), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 133.7 (s, C_{Ar}), 133.8 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.9 (s, C-4), 142.6 (d, CH -6).

(2E,5E)-2-(Dimethylphenylsilyl)-5-methyl-8-(tri-*iso*-propylsilyloxy)octa-2,5-dien-4-ol
(*rac*-81)



Lithium-Draht wurde mit Ethanol gesäubert und in Pentan in ca. 3 mm lange Stücke geschnitten. Die Stücke wurden in einem mit Pentan gefüllten Mörser zu möglichst flachen Scheiben gedrückt. 35.6 mg Lithium-Scheiben (5.12 mmol, 8.84 Äq.) wurden in einem Reaktionsgefäß unter Vakuum von verbliebenem Lösungsmittel befreit. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß im Argon-Gegenstrom geöffnet und die Lithium-Scheiben wurden mit einem scharfkantigen Glasstab mechanisch zerkratzt, gebogen und gebrochen.

Es wurden 550 μL Tetrahydrofuran sowie 278 mg 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (1.03 mmol, 1.77 Äq.), welches zuvor mit einem Heißluftgebläse in der Vorratsflasche geschmolzen wurde, zugegeben. Das Gemisch wurde zunächst bei Raumtemperatur gerührt, wobei je nach Ansatz bereits eine grüne Färbung auftrat. Andernfalls wurde das Gemisch mit einem Heißluftgebläse auf 70-80°C erhitzt. Sobald die grüne Färbung eintrat, wurden weitere 1.4 mL Tetrahydrofuran zugegeben und das Gemisch für 20 Stunden bei 0 °C gerührt.

Die entstandene Lösung wurde mit einer Spritze von verbliebenem Lithium abgetrennt und ein Aliquot mit einer Lösung von Menthol in Tetrahydrofuran titriert. Die Konzentration wurde als 0.92 M bestimmt.

Eine Lösung von 1.74 mL Diethylzink (1.0 M in Hexan, 1.74 mmol, 3.00 Äq.) wurde bei 0 °C mit 1.89 mL der ebenfalls auf 0 °C gekühlten Lösung von Dimethylphenylsilyllithium (0.92 M in Tetrahydrofuran, 1.74 mmol, 3.00 Äq.) versetzt. Nach 25 Minuten wurden 2.60 mg

Kupfer(I)-cyanid (28.9 μmol , 0.05 Äq.) gefolgt von einer Lösung von 180 mg Alkin *rac*-**72** (580 μmol , 1.00 Äq.) in 1.7 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Nach einer Stunde bei 0 °C wurde das Reaktionsgemisch für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch vorsichtige Zugabe von 50 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit 3 \times 30 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (40 mL SiO₂, P/E = 10/1) aufgereinigt und 202 mg Silan *rac*-**81** (453 μmol , 78%) wurden als farbloses Öl erhalten. Das Produkt war noch zusätzlich mit einer Dimethylphenylsilyl-Spezies verunreinigt. Wurde es einer zweiten Säulenchromatographie (80 mL SiO₂, CH₂Cl₂) unterworfen, so konnte das Produkt als Reinstoff erhalten werden.

DC: $R_f = 0.34$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO₄].

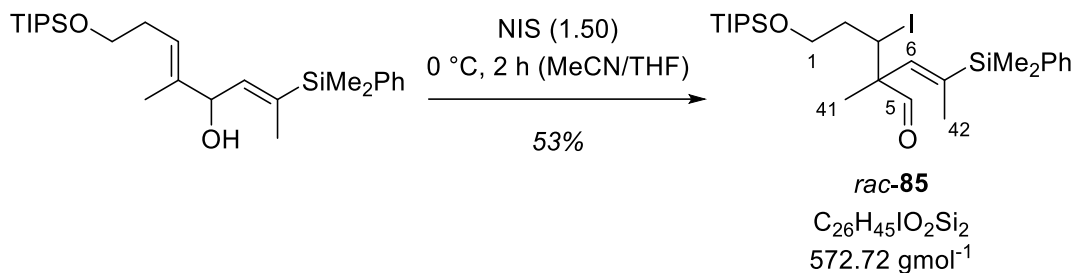
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3372 (w, br.) (ν O–H), 2943 (s) 2892 (m) 2866 (s) ($\nu_{\text{as,s}}$ C_{sp3}–H), 1463 (m) (ν C=C), 1248 (s) 1109 (vs) (ν C–O), 814 (vs).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.35 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.35 [s, 3 H, Si(CH₃)], 1.05-1.07 {m, 21 H, OSi(CH(CH₃)₂)₃}, 1.45 (d, ³ J = 3.3 Hz, 1 H, OH), 1.64 (d, ⁴ J = 1.3 Hz, 3 H, CH₃-41), 1.72 (d, ⁴ J = 1.7 Hz, 3 H, CH₃-42), 2.31 (*virt.* q, ³ $J \approx \sup{3}J = 7.3$ Hz, 2 H, CH₂-2), 3.69 (t, ³ J = 7.0 Hz, 2 H, CH₂-1), 4.91 (dd, ³ J = 7.7, 3.3 Hz, 1 H, CH-5), 5.53 (*virt.* ddt, ³ J = 7.2, 5.9 Hz, ⁴ J = 1.3 Hz, 1 H, CH-3), 5.82 (dq, ³ J = 7.7 Hz, ⁴ J = 1.7 Hz, 1 H, CH-6), 7.33-7.35 (m, 3 H, CH_{Ar}), 7.47-7.50 (m, 2 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = –3.5 [q, Si(CH₃)], –3.4 [q, Si(CH₃)], 12.1 [d, OSi(CH₃)], 12.6 (q, CH₃-41), 15.5 (q, CH₃-42), 18.2 {q, OSi(CH(CH₃)₂)₃}, 31.8 (t, CH₂-2), 63.1 (t, CH₂-1), 73.7 (d, CH-5), 122.4 (d, CH-3), 127.9 (d, CH_{Ar}), 129.1 (d, CH_{Ar}), 134.1 (d, CH_{Ar}), 137.6 (s, C_{Ar}), 138.1 (s, C-4*), 138.1 (s, C-7*), 141.3 (d, CH-6).

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₂₆H₄₆O₂Si₂ [(M+NH₄⁺)] ber.: 447.3109 gef.: 447.3110.

(E)-4-(Dimethylphenylsilyl)-2-(1-iod-3-(tri-*iso*-propylsilyloxy)propyl)-2-methylpent-3-enal (*rac*-85)

Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 50.0 mg Silan *rac*-81 (112 µmol, 1.00 Äq.) in 1.1 mL Acetonitril und 0.4 mL Tetrahydrofuran wurde mit 37.8 mg *N*-Iodsuccinimid (168 µmol, 1.50 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 10 mL Natriumthiosulfat-Lösung und 5 mL Wasser beendet. Die wässrige Phase wurde mit 3 × 20 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (10 mL SiO₂, P/E = 30/1) aufgereinigt und 34.1 mg Aldehyd *rac*-85 (59.5 µmol, 53%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.89$ (P/E = 2/1), [UV, KMnO₄].

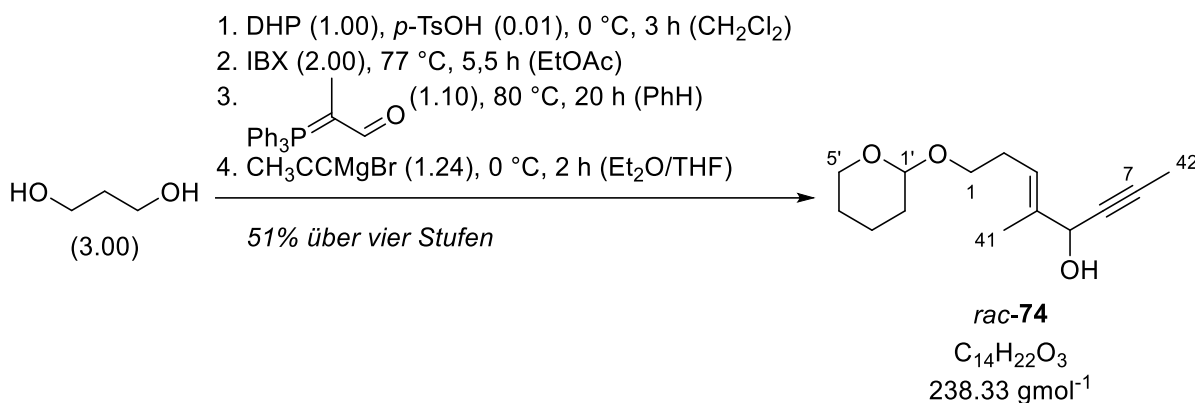
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2943 (vs) 2892 (s) 2867 (vs) ($\nu_{\text{as,s C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$), 1727 (s) (ν C=O), 1463 (m) (ν C=C), 1249 (m), 1111 (vs) (ν C–O), 813 (vs).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.35 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.35 [s, 3 H, Si(CH₃)], 1.05-1.09 {m, 21 H, OSi(CH(CH₃)₂)₃}, 1.43 (s, 3 H, CH₃-41), 1.68 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 3 H, CH₃-42), 1.77-1.84 (m, 1 H, CHH-2), 1.94 (dddd, ²*J* = 15.2 Hz, ³*J* = 9.7, 5.7, 1.9 Hz, 1 H, CHH-2), 3.81-3.91 (m, 2 H, CH₂-1), 4.74 (dd, ³*J* = 11.6, 1.9 Hz, 1 H, CH-3), 5.70 (q, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H, CH-6), 7.32-7.38 (m, 3 H, CH_{Ar}), 7.44-7.50 (m, 2 H, CH_{Ar}), 9.44 (s, 1 H, CH-5).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -3.3 [q, Si(CH₃)], -3.3 [q, Si(CH₃)], 12.1 [d, OSi(CH₃)₃], 17.0 (q, CH₃-42), 18.2 {q, OSi(CH(CH₃)₂)₃}, 19.1 (q, CH₃-41), 37.5 (t, CH₂-2), 39.8 (d, CH-3), 56.6 (s, C-4), 62.1 (t, CH₂-1), 128.0 (d, CH_{Ar}), 129.3 (d, CH_{Ar}), 134.0 (d, CH_{Ar}), 137.4 (s, C_{Ar}), 138.0 (d, CH-6), 143.2 (s, C-7), 199.4 (d, CH-5).

HRMS (ESI): C₂₆H₄₅IO₂Si₂ [(M+H⁺)] ber.: 573.2076 gef.: 573.2072.

(E)-5-Methyl-8-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)oct-5-en-2-in-4-ol (*rac*-74)



Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 11.2 mL 3,4-Dihydro-2H-pyran (10.4 g, 123 mmol, 1.00 Äq.) und 26.8 mL 1,3-Propandiol (**43**) (28.2 g, 370 mmol, 3.00 Äq.) in 240 mL Dichlormethan wurde mit 213 mg *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (1.23 mmol, 0.01 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch für drei Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 260 µL Triethylamin (190 mg, 1.88 mmol, 0.02 Äq.) beendet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (500 mL SiO₂, CyH/E = 2/1 → 1/1) aufgereinigt und 13.9 g verunreinigter Alkohol wurden erhalten.

5.00 g des verunreinigten Alkohols wurden in 312 mL Ethylacetat gelöst und mit 17.5 g 2-Iodoxybenzoesäure (62.4 mmol, 2.00 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 5.5 Stunden auf 77 °C erwärmt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Suspension wurde über Celite[®] filtriert und der Filterkuchen mit 100 mL Ethylacetat nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

Der rohe Aldehyd wurde in 83 mL Benzol gelöst und 9.50 g 2-(Triphenylphosphoranylidene)propionaldehyd (29.8 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 Stunden bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 100 mL Diethylether/Pentan = 4/1 aufgeschlämmt und über Celite[®] filtriert. Der Filterkuchen wurde mit weiteren 100 mL Diethylether/Pentan = 4/1 nachgewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt.

Das Rohprodukt wurde in 196 mL Diethylether gelöst und bei 0 °C mit 67.3 mL Propinylmagnesiumbromid-Lösung (0.5 M in Tetrahydrofuran, 33.7 mmol, 1.24 Äq.) versetzt.

Das Reaktionsgemisch wurde für zwei Stunden bei 0 °C gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von 170 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit 2 × 150 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (300 mL SiO₂, P/E = 1/1) aufgereinigt und 5.41 g Alkohol *rac*-**74** (22.7 mmol, 51% über vier Stufen) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.63$ (P/E = 1/5) [KMnO₄].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3423 (w, br.) (ν O–H), 2942 (m) 2922 (m) 2870 (m) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1136 (s) 1118 (s) 1075 (s) 1027 (vs) (ν C–O).

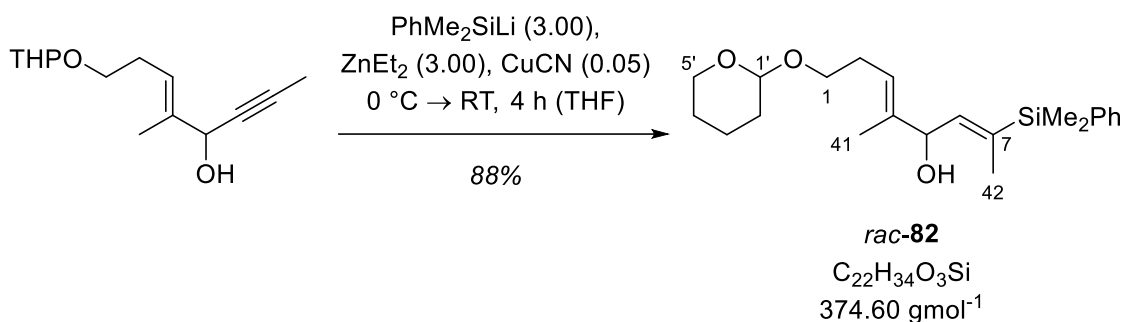
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.50-1.70 (m, 7 H, CH₂-2', CH₂-3', CH₂-4', OH), 1.77 (d, ⁴J = 1.1 Hz, 3 H, CH₃-41), 1.86 (d, ⁵J = 2.1 Hz, 3 H, CH₃-42), 2.37 (virt. q, ³J ≈ ³J = 7.0 Hz, 2 H, CH₂-2), 3.39-3.57 (m, 2 H, CHH-1, CHH-5'), 3.71-3.79 (m, 1 H, CHH-1), 3.83-3.90 (m, 1 H, CHH-5'), 4.58-4.61 (m, 1 H, CH-5), 4.73 (dd, ³J = 6.1, 3.0 Hz, 1 H, CH-1'), 5.63 (tq, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H, CH-3).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.8 (q, CH₃-42), 12.5 (q, 0.5 C, CH₃-41), 12.5 (q, 0.5 C, CH₃-41), 19.7 (t, 0.5 C, CH₂-3'*), 19.7 (t, 0.5 C, CH₂-4'*), 25.6 (t, 0.5 C, CH₂-3'#), 25.6 (t, 0.5 C, CH₂-4'#), 28.6 (t, CH₂-2), 30.8 (t, CH₂-2'), 62.4 (t, 0.5 C, CH₂-1), 62.4 (t, 0.5 C, CH₂-1), 66.7 (t, 0.5 C, CH₂-5'), 66.8 (t, 0.5 C, CH₂-5'), 68.3 (d, 0.5 C, CH-5'), 68.4 (d, 0.5 C, CH-5), 78.7 (s, C-7), 82.3 (s, C-6), 98.9 (d, 0.5 C, CH-1'), 98.9 (d, 0.5 C, CH-1'), 123.9 (d, 0.5 C, CH-3), 123.9 (d, 0.5 C, CH-3), 136.8 (s, C-4).

*# Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₁₄H₂₂O₃ [(M+H⁺)] ber.: 239.1642 gef.: 239.1641.

(2E,5E)-2-(Dimethylphenylsilyl)-5-methyl-8-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)octa-2,5-dien-4-ol (*rac*-82)



Lithium-Draht wurde mit Ethanol gesäubert und in Pentan in ca. 3 mm lange Stücke geschnitten. Die Stücke wurden in einem mit Pentan gefüllten Mörser zu möglichst flachen Scheiben gedrückt. 25.8 mg Lithium-Scheiben (3.72 mmol, 8.84 Äq.) wurden in einem Reaktionsgefäß unter Vakuum von verbliebenem Lösungsmittel befreit. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß im Argon-Gegenstrom geöffnet und die Lithium-Scheiben wurden mit einem scharfkantigen Glasstab mechanisch zerkratzt, gebogen und gebrochen.

Es wurden 0.4 mL Tetrahydrofuran sowie 202 mg 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (747 μmol , 1.77 Äq.), welches zuvor mit einem Heißluftgebläse in der Vorratsflasche geschmolzen wurde, zugegeben. Das Gemisch wurde zunächst bei Raumtemperatur gerührt, wobei je nach Ansatz bereits eine grüne Färbung auftrat. Andernfalls wurde das Gemisch mit einem Heißluftgebläse auf 70-80°C erhitzt. Sobald die grüne Färbung eintrat, wurden weitere 1.0 mL Tetrahydrofuran zugegeben und das Gemisch für 20 Stunden bei 0 °C gerührt.

Die entstandene Lösung wurde mit einer Spritze von verbliebenem Lithium abgetrennt und ein Aliquot mit einer Lösung von Menthol in Tetrahydrofuran titriert. Die Konzentration wurde als 0.92 M bestimmt.

Eine Lösung von 1.26 mL Diethylzink (1.0 M in Hexan, 1.26 mmol, 3.00 Äq.) wurde bei 0 °C mit 1.37 mL der ebenfalls auf 0 °C gekühlten Lösung von Dimethylphenylsilyllithium (0.92 M in Tetrahydrofuran, 1.26 mmol, 3.00 Äq.) versetzt. Nach 25 Minuten wurden 1.88 mg Kupfer(I)-cyanid (21.0 μmol , 0.05 Äq.) gefolgt von einer Lösung von 100 mg Alkin *rac*-74 (420 μmol , 1.00 Äq.) in 1.3 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Nach einer Stunde bei 0 °C wurde das Reaktionsgemisch für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch vorsichtige Zugabe von 50 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit 3 \times 30 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck

entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (20 mL SiO₂, P/E = 2/1) aufgereinigt und 139 mg Silan *rac*-**82** (371 µmol, 88%) wurden als farbloses Öl erhalten. Das Produkt war noch zusätzlich mit einer Dimethylphenylsilyl-Spezies verunreinigt. Wurde es einer zweiten Säulenchromatographie (40 mL SiO₂, CH₂Cl₂) unterworfen, so konnte das Produkt als Reinstoff erhalten werden.

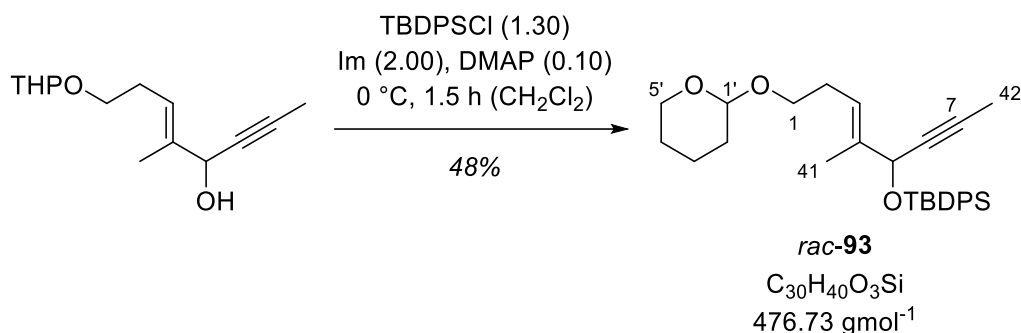
DC: $R_f = 0.21$ (P/E = 2/1), [UV, KMnO₄].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3439 (w, br.) (ν O–H), 2944 (m) 2870 (w) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1247 (m) 1117 (s) 1030 (vs) (ν C–O), 813 (vs).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.35 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.35 [s, 3 H, Si(CH₃)], 1.48-1.53 (m, 4 H, CH₂-3', CHH-4', OH), 1.56-1.59 (m, 2 H, CHH-2', CHH-4'), 1.64 (d, ⁴J = 1.3 Hz, 3 H, CH₃-41), 1.68-1.70 (m, 1 H, CHH-2'), 1.71 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 3 H, CH₃-42), 2.36 (virt. q, ³J ≈ ³J = 7.1 Hz, 2 H, CH₂-2), 3.42 (dt, ²J = 9.6 Hz, ³J = 7.0 Hz, 0.5 H, CHH-1), 3.42 (dt, ²J = 9.6 Hz, ³J = 7.1 Hz, 0.5 H, CHH-1), 3.47-3.52 (m, 1 H, CHH-5'), 3.74 (t, ³J = 7.1 Hz, 0.5 H, CHH-1), 3.76 (t, ³J = 7.1 Hz, 0.5 H, CHH-1), 3.83-3.88 (m, 1 H, CHH-5'), 4.58-4.60 (m, 1 H, CH-1'), 4.91 (d, ³J = 7.7 Hz, 0.5 H, CH-1'), 4.92 (d, ³J = 7.7 Hz, 0.5 H, CH-1'), 5.52 (t, ³J = 7.2 Hz, 0.5 H, CH-3), 5.53 (t, ³J = 7.1 Hz, 0.5 H, CH-3), 5.82 (virt. ddt, J = 7.7, 2.6, 1.6 Hz, 1 H, CH-6), 7.34-7.35 (m, 3 H, CH_{Ar}), 7.47-7.49 (m, 2 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -3.5 [q, Si(CH₃)], -3.4 [q, Si(CH₃)], 12.6 (q, 0.5 C, CH₃-41), 12.6 (q, 0.5 C, CH₃-41), 15.5 (q, CH₃-42), 19.8 (t, CH₂-4'), 25.6 (t, CH₂-3'), 28.4 (t, 0.5 C, CH₂-2), 28.5 (t, 0.5 C, CH₂-2), 30.9 (t, CH₂-2'), 62.5 (t, 0.5 C, CH₂-5'), 62.5 (t, 0.5 C, CH₂-5'), 67.0 (t, CH₂-1), 73.7 (d, 0.5 C, CH-5), 73.7 (d, 0.5 C, CH-5), 98.9 (d, CH-1'), 122.2 (d, 0.5 C, CH-3), 122.2 (d, 0.5 C, CH-3), 127.9 (d, CH_{Ar}), 129.1 (d, CH_{Ar}), 134.1 (d, CH_{Ar}), 137.7 (s, C-7), 138.1 (s, C_{Ar}), 138.4 (s, C-4), 141.3 (d, CH-6).

HRMS (ESI): C₂₂H₃₄O₃Si [(M+H⁺)] ber.: 375.2350 gef.: 375.2350
 [(M+NH₄⁺)] ber.: 392.2616 gef.: 392.2615
 [(M+Na⁺)] ber.: 397.2169 gef.: 397.2170.

(E)-5-Methyl-4-(tert-butyldiphenylsilyloxy)-8-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)oct-5-en-2-in (rac-93)


Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 6.17 g Alkohol *rac-74* (25.9 mmol, 1.00 Äq.) in 224 mL Dichlormethan wurden 8.73 mL *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid (9.25 g, 33.6 mmol, 1.30 Äq.), 3.52 g Imidazol (51.8 mmol, 2.00 Äq.) und 316 mg 4-(Dimethylamino)pyridin (2.59 mmol, 0.10 Äq.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1.5 Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 70 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet und die wässrige Phase mit 2 × 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (600 mL SiO₂, P/E = 10/1) aufgereinigt und 5.92 g Silylether *rac-93* (12.4 mmol, 48%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.23$ (P/E = 10/1) [KMnO₄].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3072 (w) 3049 (w) (ν C_{Ar}-H), 2941 (s) 2894 (m) 2858 (s) (ν_{as,s} C_{sp3}-H), 1428 (m) (ν C=C), 1113 (vs) 1033 (vs) (ν C-O).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.07-1.08 [m, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.47-1.68 (m, 6 H, CH₂-2', CH₂-3', CH₂-4'), 1.72 (d, ⁵J = 2.1 Hz, 3 H, CH₃-42), 1.76-1.77 (m, 3 H, CH₃-41), 2.29 (*virt.* q, ³J ≈ ³J = 7.2 Hz, 2 H, CH₂-2), 3.29-3.37 (m, 1 H, CHH-1), 3.46-3.53 (m, 1 H, CHH-5'), 3.63-3.72 (m, 1 H, CHH-1), 3.81-3.90 (m, 1 H, CHH-5'), 4.56-4.60 (m, 1 H, CH-1'), 4.67 (q, ⁵J = 2.1 Hz, 1 H, CH-5), 5.26-5.31 (m, 1 H, CH-3), 7.31-7.45 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.65-7.79 (m, 4 H, CH_{Ar}).

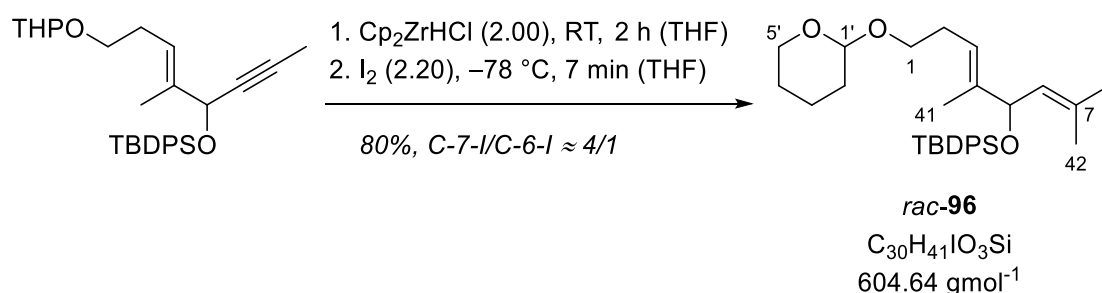
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.7 (q, CH₃-42), 12.3 (q, CH₃-41), 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃], 19.6 (t, 0.5 C, CH₂-3'*), 19.7 (t, 0.5 C, CH₂-4'*), 25.6 (t, 0.5 C, CH₂-3[#]), 25.6 (t, 0.5 C, CH₂-4[#]), 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃], 28.5 (t, 0.5 C, CH₂-2), 28.5 (t, 0.5 C, CH₂-2),

30.8 (t, 0.5 C, CH₂-2'), 30.9 (t, 0.5 C, CH₂-2'), 62.3 (t, 0.5 C, CH₂-5'), 62.4 (d, 0.5 C, CH-5'), 66.8 (t, 0.5 C, CH₂-1), 66.9 (t, 0.5 C, CH₂-1), 69.6 (d, CH-5), 79.7 (s, C-6), 81.3 (s, C-7), 98.8 (d, 0.5 C, CH-1'), 98.9 (d, 0.5 C, CH-1'), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 134.0 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 137.1 (s, 0.5 C, C-4), 137.2 (s, 0.5 C, C-4).

*# Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₃₀H₄₀O₃Si [(M+NH₄⁺) ber.: 494.3085 gef.: 494.3082
[(M+Na⁺) ber.: 499.2639 gef.: 499.2638.

(3E,6E)-5-(tert-Butyldiphenylsilyloxy)-1-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-7-iod-4-methylocta-3,6-dien (*rac*-96)



Zu einer Suspension von 271 mg Bis(cyclopentadienyl)zirconiumchlorhydrid (1.05 mmol, 2.00 Äq.) in 2.5 mL Tetrahydrofuran wurde eine Lösung von 250 mg Silylether *rac*-93 (524 µmol, 1.00 Äq.) in 2.5 mL Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine dunkelgelbe Lösung bildete. Diese wurde anschließend auf -78 °C abgekühlt und innerhalb von drei Minuten mit einer Lösung von 293 mg Iod (1.15 mmol, 2.20 Äq.) in 2 mL Tetrahydrofuran versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere vier Minuten bei -78 °C gerührt und dann die Reaktion durch Zugabe von 5 mL Natriumthiosulfat-Lösung unter starkem Schwenken beendet. Nach dem Auftauen wurde die wässrige Phase mit 2 × 10 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (100 mL SiO₂, P/E = 10/1) aufgereinigt und 254 mg Iodid *rac*-96 (421 µmol, 80%) wurden als gelbliches Öl erhalten. Das Produkt lag als Regioisomerengemisch C-7-Iodid/C-6-Iodid ≈ 4/1 vor.

DC: $R_f = 0.30$ (P/E = 10/1), [UV, KMnO_4].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3071 (w) 3049 (w) (ν $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 2940 (s) 2895 (m) 2858 (s) ($\nu_{\text{as,s}}$ $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1248 (s) 1113 (vs) 1078 (vs) 1033 (vs) (ν C-O), 702 (vs).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.04 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.49-1.58 (m, 5 H, $\text{CHH-2}'$, $\text{CH}_2\text{-3}'$, $\text{CH}_2\text{-4}'$), 1.60 (*virt.* t, $J = 1.6$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-41}$), 1.67-1.72 (m, 1 H, $\text{CHH-2}'$), 1.84 (*virt.* t, $J = 1.4$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-42}$), 2.30 (*virt.* q, $^3J \approx ^3J = 7.2$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-2}$), 3.35 (dt, $^2J = 9.6$ Hz, $^3J = 7.1$ Hz, 0.5 H, CHH-1), 3.36 (dt, $^2J = 9.6$ Hz, $^3J = 7.1$ Hz, 0.5 H, CHH-1), 3.50-3.53 (m, 1 H, $\text{CHH-5}'$), 3.68 (*virt.* q, $J \approx J = 7.1$ Hz, 0.5 H, CHH-1), 3.70 (*virt.* q, $J \approx J = 7.1$ Hz, 0.5 H, CHH-1), 3.82-3.88 (m, 1 H, $\text{CHH-5}'$), 4.53 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H, CH-5), 4.57-4.60 (m, 1 H, $\text{CH-1}'$), 5.42 (*virt.* tt, $J = 7.3, 1.3$ Hz, 1 H, CH-3), 6.17 (*virt.* dp, $J = 8.8, 1.5$ Hz, 1 H, CH-6), 7.34-7.42 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.63-7.67 (m, 4 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 12.5 (q, 0.5 C, $\text{CH}_3\text{-41}$), 12.5 (q, 0.5 C, $\text{CH}_3\text{-41}$), 19.5 [s, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 19.6 (t, 0.5 C $\text{CH}_2\text{-3}'^*$), 19.7 (t, 0.5 C $\text{CH}_2\text{-3}'^*$), 25.6 (t, $\text{CH}_2\text{-4}'^*$), 27.0 [q, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 28.0 (q, $\text{CH}_3\text{-42}$), 28.4 (t, $\text{CH}_2\text{-2}$), 30.8 (t, $\text{CH}_2\text{-2}'$), 62.3 (t, 0.5 C, $\text{CH}_2\text{-5}'$), 62.3 (t, 0.5 C, $\text{CH}_2\text{-5}'$), 66.9 (t, 0.5 C, $\text{CH}_2\text{-1}$), 66.9 (t, 0.5 C, $\text{CH}_2\text{-1}$), 75.6 (d, 0.5 C, CH-5), 75.6 (d, 0.5 C, CH-5), 96.0 (s, 0.5 C, C-7), 96.1 (s, 0.5 C, C-7), 98.8 (d, 0.5 C, $\text{CH-1}'$), 98.8 (d, 0.5 C, $\text{CH-1}'$), 121.8 (d, CH-3), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 133.7 (s, C_{Ar}), 133.7 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 137.2 (s, 0.5 C, C-4), 137.3 (s, 0.5 C, C-4), 142.7 (d, 0.5 C, CH-6), 142.7 (d, 0.5 C, CH-6).

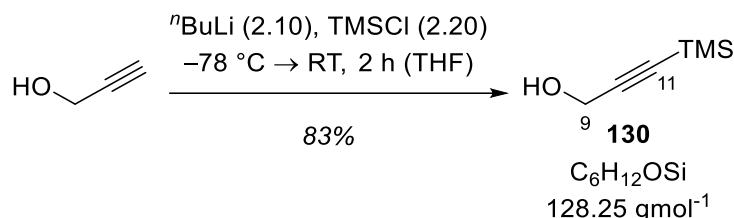
* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{IO}_3\text{Si}$ [(M+ NH_4^+)] ber.: 622.2208 gef.: 622.2203
[(M+ Na^+)] ber.: 627.1762 gef.: 627.1758.

2.2. Synthese des C8-C11-Linchpins

2.2.1. Erfolgreiche Synthese des C8-C11-Linchpins

3-(Trimethylsilyl)prop-2-in-1-ol (**130**)



Eine Lösung von 8.31 mL Propinol (**12**) (8.00 g, 143 mmol, 1.00 Äq.) in 540 mL Tetrahydrofuran wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 15 Minuten mit 120 mL *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in Hexan, 300 mmol, 2.10 Äq.) versetzt. Nach weiteren 15 Minuten wurden 40.0 mL Trimethylsilylchlorid (34.1 g, 314 mmol, 2.20 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es wurden 70 mL Wasser und 210 mL Salzsäure (1.0 M) zugegeben und das Gemisch wurde für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die wässrige Phase mit $5 \times 100\text{ mL}$ Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit 200 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (min. 200 mbar) entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Vakuumdestillation ($71\text{--}73\text{ }^\circ\text{C}$, 20 mbar) aufgereinigt und 15.2 g Alkohol **130** (118 mmol, 83%) wurden als gelbliche Flüssigkeit erhalten.

Sdp.: $71\text{--}73\text{ }^\circ\text{C}$ (20 mbar).

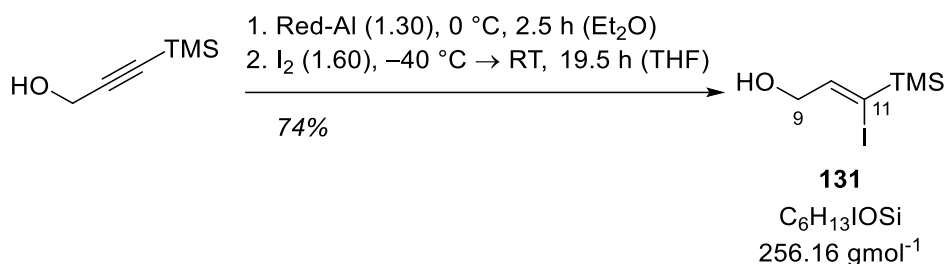
DC: $R_f = 0.15$ (*n*-Hexan/EA = 9/1) [KMnO_4].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.18 [br. s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.57 (s, 1 H, OH), 4.27 (d, $^3J = 4.1\text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_2\text{-9}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -0.1 [q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 51.9 (t, $\text{CH}_2\text{-9}$), 90.9 (s, C-10), 103.9 (s, C-11).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[123]

(Z)-3-Iod-3-(trimethylsilyl)prop-2-en-1-ol (131)



Eine Lösung von 42.7 mL Red-Al[®] (3.6 M in Toluol, 154 mmol, 1.30 Äq.) wurde mit 160 mL Diethylether versetzt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde eine Lösung von 15.2 g Alkohol **130** (118 mmol, 1.00 Äq.) in 40 mL Diethylether innerhalb von 15 Minuten zugegeben. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf -40 °C gekühlt. Innerhalb von 30 Minuten wurde eine Lösung von 48.1 g Iod (189 mmol, 1.60 Äq.) in 80 mL Tetrahydrofuran zugegeben und das Gemisch anschließend für 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt und die Reaktion durch Zugabe von 400 mL auf 0 °C gekühlter Ammoniumchlorid-Lösung beendet. Es wurde festes Natriumthiosulfat-Pentahydrat bis zum Verschwinden der violetten Färbung zugegeben und daraufhin für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Die Suspension wurde über Celite[®] filtriert und mit Ethylacetat nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit festem Natriumchlorid gesättigt, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (min. 200 mbar) entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Vakuumdestillation (84-86 °C, 61 mbar) aufgereinigt und 22.4 g Iodid **131** (87.3 mmol, 74%) wurden als rote Flüssigkeit erhalten.

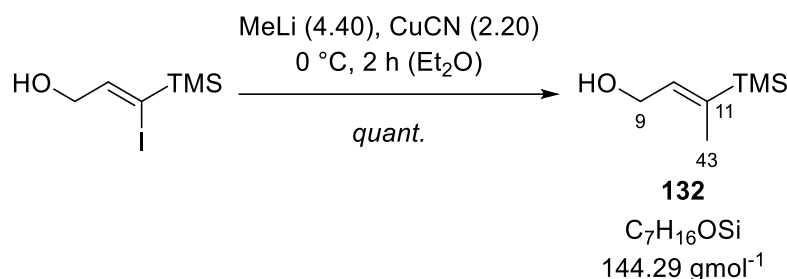
Sdp.: 84-86 °C (0.61 mbar).

DC: $R_f = 0.59$ (P/E = 1/1) [KMnO₄].

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.19 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 1.68 (s, 1 H, OH), 4.27 (d, ³J = 4.9 Hz, 2 H, CH₂-9), 6.50 (t, ³J = 4.9 Hz, 1 H, CH-10).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -1.5 [q, Si(CH₃)₃], 69.6 (t, CH₂-9), 112.8 (s, C-11), 146.6 (d, CH-10).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[124]

(E)-3-(Trimethylsilyl)but-2-en-1-ol (132)

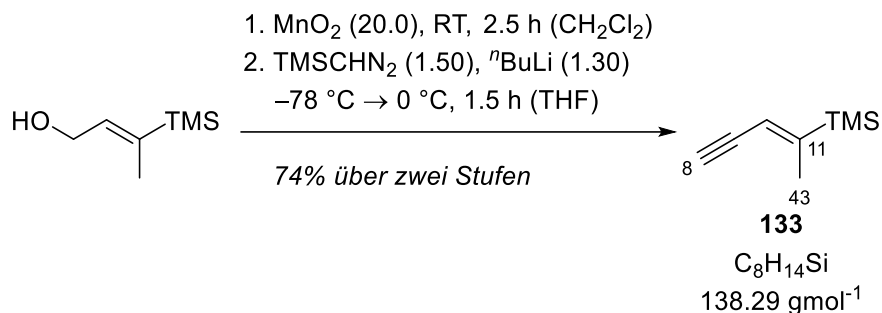
Eine auf 0 °C gekühlte Suspension von 17.2 g Kupfer(I)-cyanid (192 mmol, 2.20 Äq.) in 240 mL Diethylether wurde mit 240 mL Methyllithium-Lösung (1.6 M in Diethylether, 384 mmol, 4.40 Äq.) versetzt, wobei sich zunächst eine zitronengelbe Lösung bildete, die sich zum Ende der Zugabe wieder entfärbte. Eine Stunde nach Beginn der Zugabe wurde eine Lösung von 22.4 g Iodid **131** (87.3 mmol, 1.00 Äq.) in 20 mL Diethylether innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Nach zwei Stunden wurde die Reaktion durch langsame Zugabe von 300 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet und die wässrige Phase mit 5 × 200 mL Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde über Celite® filtriert, dieses mit 50 mL Diethylether nachgewaschen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 12.6 g Alkohol **132** (87.3 mmol, *quant.*) als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.47$ (P/E = 1/1) [KMnO_4].

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.07 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.71 (dt, $^4J = 1.7$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 3 H, CH_3 -43), 4.26 (dq, $^3J = 5.9$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 2 H, CH_2 -9), 5.88 (tq, $^3J = 5.9$ Hz, $^3J = 1.7$ Hz, 1 H, CH-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -2.2 [q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 14.8 (q, CH_3 -43), 59.8 (t, CH_2 -9), 137.6 (d, CH-10), 139.7 (s, C-11).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[124]

(E)-2-(Trimethylsilyl)pent-2-en-4-in (133)

Eine Lösung von 3.50 g Alkohol **132** (24.3 mmol, 1.00 Äq.) in 95 mL Dichlormethan wurde mit 42.2 g Mangan(IV)-oxid (485 mmol, 20.0 Äq.) versetzt und für 2.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite[®] filtriert, mit 50 mL Dichlormethan nachgewaschen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (min. 600 mbar) entfernt.

Eine Lösung von 18.2 mL Trimethylsilyldiazomethan (2.0 M in Diethylether, 36.4 mmol, 1.50 Äq.) wurde auf -78 °C gekühlt und mit 12.6 mL *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 31.5 mmol, 1.30 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde für eine Stunde bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde innerhalb von 75 Minuten eine Lösung des rohen Aldehyds in 42 mL Tetrahydrofuran zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend noch für weitere 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von 70 mL Ammoniumchlorid-Lösung, 70 mL Wasser und 30 mL Diethylether beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde mit 50 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit 25 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch zweimalige Säulenchromatographie (je 100 mL SiO₂, Pentan) aufgereinigt und 2.49 g Alkin **133** (17.9 mmol, 74% über zwei Stufen) wurden als farbloses Öl erhalten.

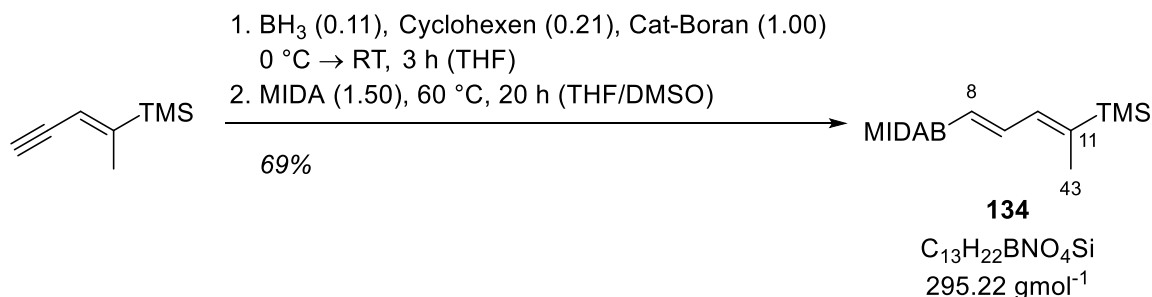
DC: $R_f = 0.48$ (*n*-Hexan) [KMnO₄].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.09 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 1.98 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 3 H, CH₃-43), 3.19 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H, CH-8), 5.73 (*virt. p*, *J* ≈ *J* = 1.7 Hz, 1 H, CH-10).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -2.3 [q, Si(CH₃)₃], 18.5 (q, CH₃-43), 81.3 (s, C-9), 82.2 (d, CH-8), 115.7 (d, CH-10), 156.7 (s, C-11).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[45]

6-Methyl-2-((1*E*,3*E*)-4-(trimethylsilyl)penta-1,3-dien-1-yl)-1,3,6,2-dioxazaborocan-4,8-dion (134)



Eine Lösung von 1.14 mL Boran-Tetrahydrofuran-Komplex (1 M in Tetrahydrofuran, 1.14 mmol, 0.11 Äq.) wurde auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit 231 μL Cyclohexen (187 mg, 2.28 mmol, 0.21 Äq.) versetzt. Das Gemisch wurde für drei Stunden bei 0 °C gerührt. In einem weiteren Reaktionskolben wurden 10.8 mL Catecholboran (1 M in Tetrahydrofuran, 10.8 mmol, 1.00 Äq.) auf 0 °C gekühlt und die erste Lösung von Dicyclohexylboran zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten wurde eine Lösung von 1.50 g Alkin **133** (10.8 mmol, 1.00 Äq.) in 4.5 mL Tetrahydrofuran innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Daraufhin wurde das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 2.39 g *N*-Methyliminodiessigsäure (16.3 mmol, 1.50 Äq.) sowie 20.5 mL Dimethylsulfoxid zugegeben und die Suspension wurde für 20 Stunden bei 60 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 100 mL Wasser beendet und die wässrige Phase mit 125 mL Ethylacetat/Aceton = 4/1 extrahiert. Die organische Phase wurde mit 2 × 100 mL Natriumchlorid-Lösung/Wasser = 1/1 gewaschen und diese wässrigen Phasen wurden mit 3 × 70 mL Ethylacetat/Aceton = 3/1 extrahiert. Alle vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (100 mL SiO_2 , E/MeCN = 1/0 → 2/1) aufgereinigt und 2.21 g Dien **134** (7.48 mmol, 69%) wurden als kristalliner Feststoff erhalten.

DC: $R_f = 0.44$ (E/MeCN = 4/1) [UV, KMnO_4].

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.08 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.86 (d, $^4J = 1.7$ Hz, 3 H, CH_3 -43), 2.85 (s, 3 H, NCH_3), 3.69 [d, $^2J = 16.3$ Hz, 2 H, $\text{N}(\text{CHH})_2$], 3.87 [d, $^2J = 16.3$ Hz,

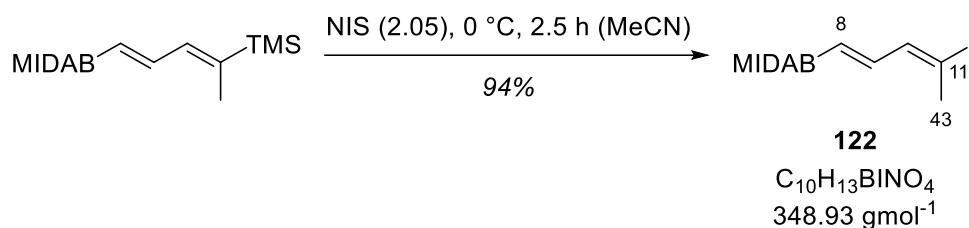
2 H, N(CHH)₂], 5.58 (d, ³J = 17.3 Hz, 1 H, CH-8), 6.35 (dq, ³J = 10.5 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, CH-10), 7.06 (dd, ³J = 17.3, 10.5 Hz, 1 H, CH-9).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -2.2 [q, Si(CH₃)₃], 15.5 (q, CH₃-43), 46.9 (q, NCH₃), 61.6 [t, N(CH₂)₂], 138.2 (d, CH-10), 139.9 (d, CH-9), 143.4 (s, C-11), 167.3 [s, B(OCO)₂].

Das ¹³C-Signal von CH-8 wurde aufgrund der Kernquadropolwechselwirkungen mit ¹¹B nicht beobachtet.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[45]

6-Methyl-2-((1E,3E)-4-iodpenta-1,3-dien-1-yl)-1,3,6,2-dioxazaborocan-4,8-dion (122)



Eine Lösung von 1.92 g Dien **134** (6.51 mmol, 1.00 Äq.) in 16 mL Acetonitril wurde bei 0 °C mit einer Lösung von 3.00 g *N*-Iodsuccinimid (13.3 mmol, 2.05 Äq.) in 16 mL Acetonitril versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Lichtausschluss für 2.5 Stunden bei 0 °C gerührt und anschließend die Reaktion durch Zugabe von 50 mL Natriumthiosulfat-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit 5 × 50 mL Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (60 mL SiO₂, P/EA = 1/1 → 0/1) aufgereinigt. Es wurde ein rötliches Öl erhalten, das in 15 mL Ethylacetat gelöst wurde. In einem 100 mL Reagenzglas wurden 60 mL Cyclohexan bei -20 °C eingefroren und dieses wurde mit der Lösung des Produkts überschichtet. Das Behältnis wurde im Kühlschrank innerhalb von 20 Stunden aufgetaut, wobei sich die Phasen vermischten und das Produkt als blassrosa Feststoff ausfiel. Es wurde durch Filtration abgetrennt und die Kristallisation und Abtrennung mit dem in der Mutterlauge gelösten Produkt in identischer Weise mit dem halben

Volumen Ethylacetat wiederholt. Insgesamt wurden 2.15 g Iodid **122** (6.16 mmol, 94%) als blassrosa Feststoff erhalten.

DC: $R_f = 0.34$ (E/MeCN = 4/1) [UV, KMnO₄, CAM].

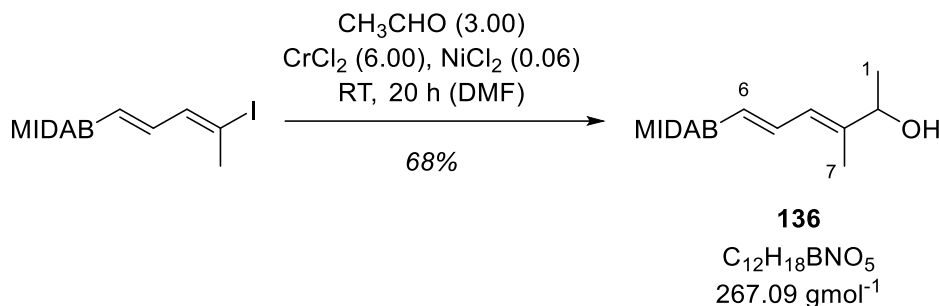
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 2.57 (d, $^4J = 1.4$ Hz, 3 H, CH₃-43), 2.84 (s, 3 H, NCH₃), 3.70 [d, $^2J = 16.4$ Hz, 2 H, N(CHH)₂], 3.89 [d, $^2J = 16.4$ Hz, 2 H, N(CHH)₂], 5.51 (d, $^3J = 16.9$ Hz, 1 H, CH-8), 6.76 (dd, $^3J = 16.9$, 10.7 Hz, 1 H, CH-9), 6.86 (dq, $^3J = 10.7$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H, CH-10).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 28.7 (q, CH₃-43), 47.0 (q, NCH₃), 61.7 [t, N(CH₂)₂], 101.6 (s, C-11), 138.7 (d, CH-9), 142.4 (d, CH-10), 167.2 [s, B(OCO)₂].

Das ¹³C-Signal von CH-8 wurde aufgrund der Kernquadropolwechselwirkungen mit ¹¹B nicht beobachtet.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[45]

2.2.2. Testreaktionen des C8-C11-Linchpins

2-[(1*E*,3*E*)-5-Hydroxy-4-methylhexa-1,3-dien-1-yl]-6-methyl-1,3,6,2-dioxazaborocan-4,8-dion (**136**)

Eine türkisfarbene Suspension von 645 mg Chrom(II)-chlorid (5.25 mmol, 6.00 Äq.) und 6.8 mg Nickel(II)-chlorid (52 μmol , 0.06 Äq.) in 5 mL entgastem *N,N*-Dimethylformamid wurde mit einem Gemisch aus 147 μL Acetaldehyd (116 mg, 2.62 mmol, 3.00 Äq.) und 305 mg Iodid **122** (874 μmol , 1.00 Äq.) in 5 mL entgastem *N,N*-Dimethylformamid versetzt. Das tiefgrüne Reaktionsgemisch wurde unter Lichtausschluss für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 20 mL Natriumchlorid-Lösung beendet und die wässrige Phase mit $5 \times 20 \text{ mL}$ Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Verbleibendes *N,N*-Dimethylformamid wurde durch azeotrope Destillation mit $3 \times 50 \text{ mL}$ Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (140 mL SiO_2 , P/EA = 1/1 \rightarrow 0/1) aufgereinigt und 159 mg Boronat **136** (593 μmol , 68%) wurden als farbloser Feststoff erhalten.

Smp.: 86 °C.

DC: $R_f = 0.17$ (E/MeCN = 4/1) [UV, KMnO_4 , CAM].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3464 (m, br.) (v O–H), 3010 (w) (v $\text{C}_{\text{Ar}}\text{–H}$), 2970 (m) ($\nu_{\text{as,s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{–H}$), 1762 (vs) 1747 (vs) (v C=O), 1293 (s) 993 (s) (v C–O).

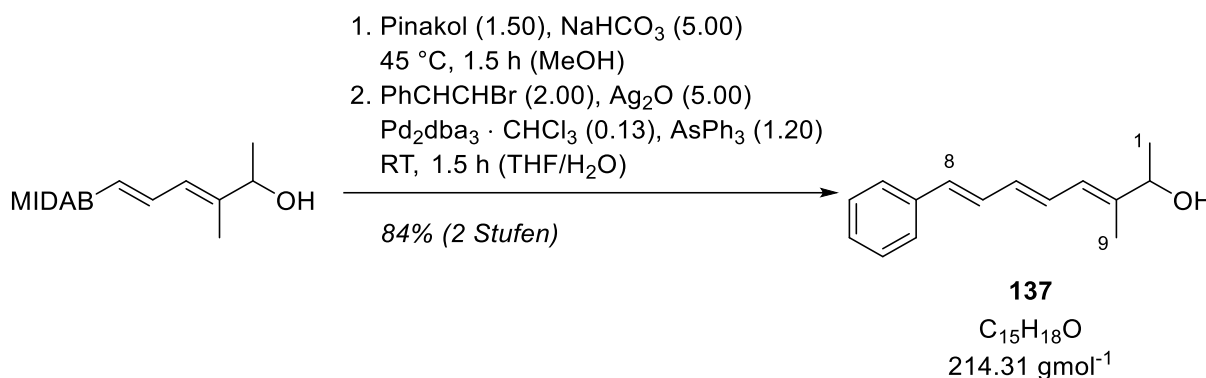
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.29 (d, $^3J = 6.4 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}_3\text{–1}$), 1.81 (br. s, 3 H, $\text{CH}_3\text{–7}$), 1.82 (br. s, 1 H, OH), 2.85 (s, 3 H, NCH_3), 3.69 [d, $^2J = 16.3 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{N}(\text{CHH})_2$], 3.82 [d, $^2J = 16.3 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{N}(\text{CHH})_2$], 4.26 (q, $^3J = 6.4 \text{ Hz}$, 1 H, CH-2), 5.56 (d, $^3J = 17.3 \text{ Hz}$, 1 H, CH-6), 6.15 (d, $^3J = 10.7 \text{ Hz}$, 1 H, CH-4), 6.93 (dd, $^3J = 17.3, 10.7 \text{ Hz}$, 1 H, CH-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 13.0 (q, CH_3 -7), 21.8 (q, CH_3 -1), 46.8 (q, NCH_3), 61.6 [t, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 72.9 (d, CH-2), 125.6 (d, CH-4), 140.4 (d, CH-5), 144.1 (s, C-3), 167.1 [s, $\text{B}(\text{OCO})_2$].

Das ^{13}C -Signal von CH-8 wurde aufgrund der Kernquadropolwechselwirkungen mit ^{11}B nicht beobachtet.

HRMS (ESI): $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{BNO}_5$ [(2M+ NH_4^+)] ber.: 552.2894 gef.: 552.2892.

(3E,5E,7E)-3-Methyl-8-phenylocta-3,5,7-trien-2-ol (137)



Eine Lösung von 35.7 mg Boronat **136** (150 μmol , 1.00 Äq.) in 1.0 mL Methanol wurde mit 26.5 mg Pinakol (224 μmol , 1.50 Äq.) und 62.9 mg Natriumhydrogencarbonat (750 μmol , 5.00 Äq.) versetzt und für 1.5 Stunden bei 45 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 5 mL Aceton verdünnt, über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Verbleibendes Lösungsmittel wurde durch azeotrope Destillation mit 5 mL Toluol entfernt.

Der Rückstand wurde mit 54.9 mg (*E*)- β -Bromstyrol (**138**) (300 μmol , 2.00 Äq.) in 2.0 mL entgastem Tetrahydrofuran und 200 μL entgastem Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit 20.6 mg Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)-Chloroformaddukt (19.9 μmol , 0.13 Äq.), 55.1 mg Triphenylarsan (180 μmol , 1.20 Äq.) und 174 mg Silber(I)-oxid (750 μmol , 5.00 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 200 mL Pentan/Diethylether = 5/1 durch 10 mL SiO_2 filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (24 mL SiO_2 , H/EA = 1/0 \rightarrow 5/1) aufgereinigt und 27.1 mg Trienol **137** (127 μmol , 84%) wurden als gelbliches Öl erhalten.

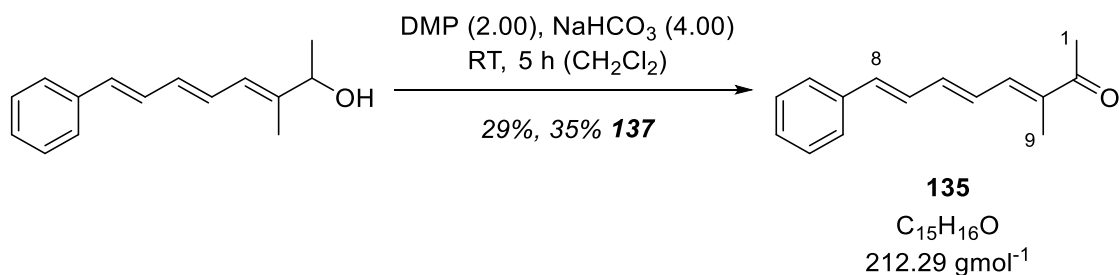
DC: $R_f = 0.09$ (P/E = 4/1) [UV, KMnO_4 , CAM].

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.31 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3 H, CH_3 -1), 1.83 (br. s, 3 H, CH_3 -9), 1.85 (br. s, 1 H, OH), 4.30 (q, $^3J = 6.4$ Hz, 1 H, CH-2), 6.17 (d, $^3J = 11.1$ Hz, 1 H, CH-4), 6.39 (dd, $^3J = 14.8, 10.7$ Hz, 1 H, CH-6), 6.55 (d, $^3J = 15.5$ Hz, 1 H, CH-8), 6.57 (virt. t, $J = 13.0$ Hz, 1 H, CH-5), 6.88 (dd, $^3J = 15.5, 10.7$ Hz, 1 H, CH-7), 7.21 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Ar-para}}$), 7.31 (virt. t, $^3J \approx ^3J = 7.6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Ar-meta}}$), 7.40 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{Ar-ortho}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 12.7 (q, CH_3 -9), 21.8 (q, CH_3 -1), 73.2 (d, CH-2), 124.4 (d, CH-4), 126.4 (d, $\text{CH}_{\text{Ar-ortho}}$), 127.5 (d, $\text{CH}_{\text{Ar-para}}$), 128.8 (d, $\text{CH}_{\text{Ar-meta}}$), 129.3 (d, CH-5), 129.5 (d, CH-7), 132.2 (d, CH-8), 133.1 (d, CH-6), 137.6 (s, C_{Ar}).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[124]

(3E,5E,7E)-3-Methyl-8-phenylocta-3,5,7-trien-2-on (135)



Zu einer Lösung von 27.1 mg Trienol **137** (127 μmol , 1.00 Äq.) in 3.6 mL Dichlormethan wurden 42.5 mg Natriumhydrogencarbonat (506 μmol , 4.00 Äq.) und 107 mg *Dess-Martin*-Periodinan (253 μmol , 2.00 Äq.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 6 mL Natriumhydrogencarbonat-/Natriumthiosulfat-Lösung = 1/1 zugegeben und die wässrige Phase wurde mit 30 mL Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit 6 mL Natriumhydrogencarbonat-/Natriumthiosulfat-Lösung = 1/1 gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 30 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und dekantiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (10 mL SiO_2 , P/ CH_2Cl_2 = 10/1 \rightarrow 0/1) aufgereinigt und 7.9 mg Trienon

135 (37.2 μmol , 29%) wurden als farbloses Öl erhalten. Außerdem wurden 9.5 mg Trienol **137** (44.3 μmol , 35%) reisoliert.

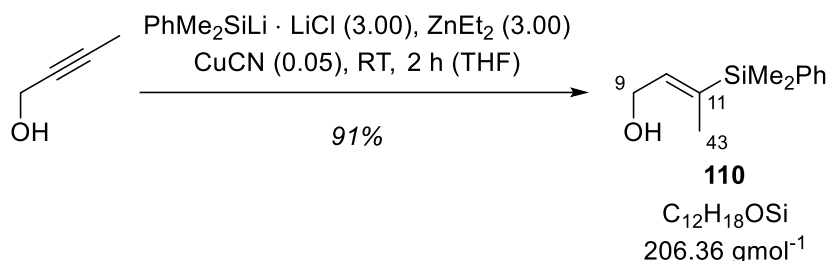
DC: $R_f = 0.30$ (CH_2Cl_2) [UV, KMnO_4 , CAM].

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.94 (d, $^4J = 1.3$ Hz, 3 H, CH_3 -9), 2.37 (s, 3 H, CH_3 -1), 6.69-6.79 (m, 3 H, CH-5, CH-6, CH-8), 6.91-6.99 (m, 1 H, CH-7), 7.13 (dq, $^3J = 10.5$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H, CH-4), 7.27-7.47 (m, 5 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 11.8 (q, CH_3 -9), 25.8 (q, CH_3 -1), 126.9 (d, CH_{Ar}), 128.5 (d, CH_{Ar}), 128.6 (d, CH-7), 128.8 (d, CH-5), 128.9 (d, CH_{Ar}), 136.4 (d, CH-8), 136.5 (s, C_{Ar}), 136.9 (s, C-3), 139.3 (d, CH-4), 140.2 (d, CH-6), 199.6 (s, C-2).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[82]

2.2.3. Nicht zielführende Versuche zur Synthese des C8-C11-Linchpins

(E)-3-(Dimethylphenylsilyl)but-2-en-1-ol (110)

Lithium-Draht wurde mit Ethanol gesäubert und in Pentan in ca. 3 mm lange Stücke geschnitten. Die Stücke wurden in einem mit Pentan gefüllten Mörser zu möglichst flachen Scheiben gedrückt. 256 mg Lithium-Scheiben (36.9 mmol, 9.17 Äq.) wurden in einem Reaktionsgefäß unter Vakuum von verbliebenem Lösungsmittel befreit. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß im Argon-Gegenstrom geöffnet und die Lithium-Scheiben wurden mit einem scharfkantigen Glasstab mechanisch zerkratzt, gebogen und gebrochen.

Es wurden 4.0 mL Tetrahydrofuran sowie 2.00 g 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (7.40 mmol, 1.84 Äq.), welches zuvor mit einem Heißluftgebläse in der Vorratsflasche geschmolzen wurde, zugegeben. Das Gemisch wurde zunächst bei Raumtemperatur gerührt, wobei je nach Ansatz bereits eine grüne Färbung auftrat. Andernfalls wurde das Gemisch mit einem Heißluftgebläse auf 70-80°C erhitzt. Sobald die grüne Färbung eintrat, wurden weitere 10 mL Tetrahydrofuran zugegeben und das Gemisch wurde für 20 Stunden bei 0 °C gerührt.

Die entstandene Lösung wurde mit einer Spritze von verbliebenem Lithium abgetrennt und ein Aliquot mit einer Lösung von Menthol in Tetrahydrofuran titriert. Die Konzentration wurde als 0.91 M bestimmt.

Eine Lösung von 12.1 mL Diethylzink (1.0 M in Hexan, 12.1 mmol, 3.00 Äq.) wurde bei 0 °C mit 13.3 mL der ebenfalls auf 0 °C gekühlten Lösung von Dimethylphenylsilyllithium (0.91 M in Tetrahydrofuran, 12.1 mmol, 3.00 Äq.) versetzt. Nach 20 Minuten wurden 18.0 mg Kupfer(I)-cyanid (201 µmol, 0.05 Äq.) gefolgt von einer Lösung von 282 mg But-2-in-1-ol (**107**) (4.02 mmol, 1.00 Äq.) in 12 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Nach 15 Minuten bei 0 °C wurde das Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch vorsichtige Zugabe von 25 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit 3 × 50 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die

Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (120 mL SiO₂, P/E = 20/1 → 5/1) aufgereinigt und 754 mg Silan **110** (3.65 mmol, 91%) wurden als farbloses Öl erhalten.

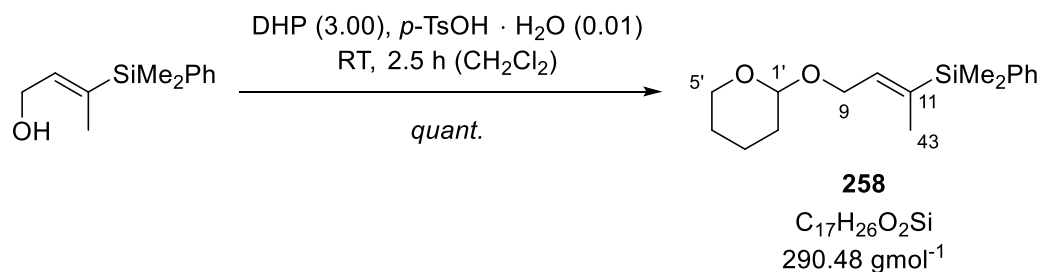
DC: $R_f = 0.30$ (P/E = 3/1) [UV, KMnO₄].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.36 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 1.70 (dt, ⁴ $J = 1.8$ Hz, ⁵ $J = 1.0$ Hz, 3 H, CH₃-43), 4.30 (*virt.* dd, ³ $J = 5.9$ Hz, ⁵ $J = 1.0$ Hz, 2 H, CH₂-9), 5.96 (tq, ³ $J = 5.9$ Hz, ⁴ $J = 1.8$ Hz, 1 H, CH-10), 7.34-7.37 (m, 3 H, CH_{Ar}), 7.48-7.52 (m, 2 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -3.5 [q, Si(CH₃)₂], 15.2 (q, CH₃-43), 60.0 (t, CH₂-9), 127.9 (d, CH_{Ar}), 129.2 (d, CH_{Ar}), 134.1 (d, CH_{Ar}), 137.7 (s, C_{Ar}), 138.0 (s, C-11), 139.8 (d, CH-10).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[69]

(E)-Dimethylphenyl[4-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)but-2-en-2-yl]silan (258)



Eine Lösung von 200 mg Alkohol **110** (969 μmol , 1.00 Äq.) in 3.7 mL Dichlormethan wurde mit 263 μL 3,4-Dihydropyran (245 mg, 2.91 mmol, 3.00 Äq.) und 1.84 mg *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (9.69 μmol , 0.01 Äq.) versetzt und für 2.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe einer Spatelspitze Natriumhydrogencarbonat beendet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (40 mL SiO₂, P/E = 15/1) aufgereinigt und 282 mg Silan **258** (969 μmol , *quant.*) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.69$ (P/E = 4/1) [UV, KMnO₄].

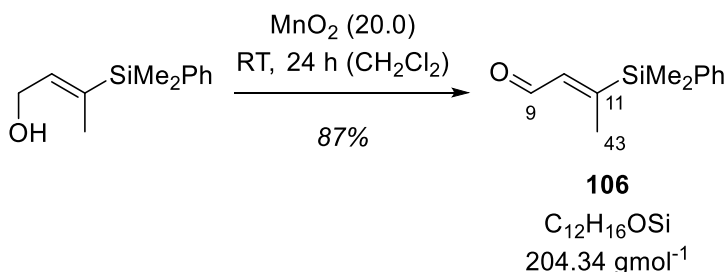
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3069 (w) 3049 (w) (ν C_{Ar}-H), 2944 (s) 2871 (m) 2853 (m) ($\nu_{\text{as,s}}$ C_{sp³}-H), 1428 (s) (ν C=C), 1248 (s), 1113 (vs) 1027 (vs) (ν C-O).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.35 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 1.50-1.60 (m, 3 H, CHH-3', CH₂-4'), 1.60-1.65 (m, 1 H, CHH-2'), 1.68 (dt, ⁴J = 1.8 Hz, ⁵J = 1.0 Hz, 3 H, CH₃-43), 1.70-1.77 (m, 1 H, CHH-2'), 1.81-1.91 (m, 1 H, CHH-3'), 3.48-3.54 (m, 1 H, CHH-5'), 3.86-3.92 (m, 1 H, CHH-5'), 4.16 (*virt.* ddd, ²J = 13.2 Hz, ³J = 6.1 Hz, ⁵J = 1.0 Hz, 1 H, CHH-9), 4.37 (*virt.* ddd, ²J = 13.2 Hz, ³J = 5.3 Hz, ⁵J = 1.0 Hz, 1 H, CHH-9), 4.63 (dd, ³J = 4.4, 2.9 Hz, 1 H, CH-1'), 5.97 (ddq, ³J = 6.1, 5.3 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, CH-10), 7.33-7.35 (m, 3 H, CH_{Ar}), 7.49-7.51 (m, 2 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -3.5 [q, Si(CH₃)₂], 15.3 (q, CH₃-43), 19.8 (t, CH₂-3'), 25.6 (t, CH₂-4'), 30.9 (t, CH₂-2'), 62.5 (t, CH₂-5'), 64.5 (t, CH₂-9), 98.5 (d, CH-1'), 127.9 (d, CH_{Ar}), 129.1 (d, CH_{Ar}), 134.1 (d, CH_{Ar}), 137.6 (d, CH-10), 137.6 (s, C-11), 138.2 (s, C_{Ar}).

HRMS (ESI): C₁₇H₂₆O₂Si [(M+NH₄⁺)] ber.: 308.2040 gef.: 308.2039
 [(M+Na⁺)] ber.: 313.1594 gef.: 313.1594.

(E)-3-(Dimethylphenylsilyl)but-2-enal (106)



Eine Lösung von 275 mg Alkohol **110** (1.33 mmol, 1.00 Äq.) in 20 mL Dichlormethan wurde mit 2.32 g Mangan(IV)-oxid (26.7 mmol, 20.0 Äq.) versetzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite[®] filtriert, mit 20 mL Dichlormethan nachgewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (20 mL SiO₂, P/E = 10/1) aufgereinigt und 238 mg Aldehyd **106** (1.16 mmol, 87%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.38$ (P/E = 10/1) [UV, KMnO₄].

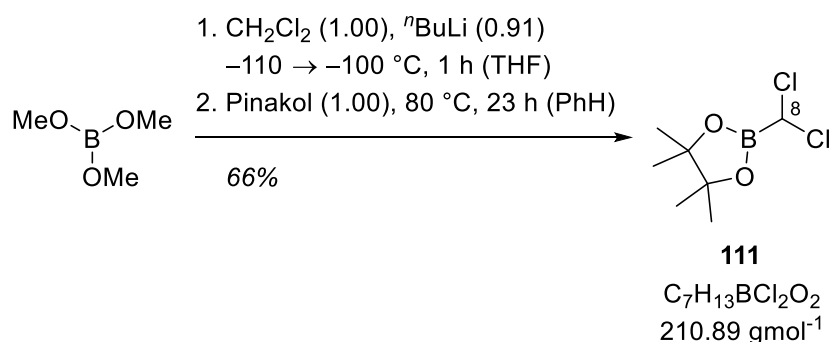
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3070 (w) 3050 (w) (ν C_{Ar}-H), 3013 (w), 2959 (w) 2852 (w) ($\nu_{\text{as,s}}$ C_{sp3}-H), 1672 (vs) (ν C=O), 1428 (s) (ν C=C), 1250 (s), 1069 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.45 [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 2.22 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 3 H, CH_3 -43), 6.26 (dq, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H, CH-10), 7.35-7.41 (m, 3 H, CH_{Ar}), 7.48-7.51 (m, 2 H, CH_{Ar}), 10.13 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, CH-9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -4.1 [q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 16.0 (q, CH_3 -43), 128.3 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 134.1 (d, CH_{Ar}), 135.6 (s, C_{Ar}), 137.9 (d, CH-10), 163.9 (s, C-11), 190.3 (d, CH-9).

HRMS (ED): $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OSi}$ [(M- CH_3^+)] ber.: 189.0730 gef.: 189.0730.

2-(Dichlormethyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (111)



Eine Lösung von 1.84 mL Dichlormethan (2.45 g, 28.9 mmol, 1.00 Äq.) in 50 mL Tetrahydrofuran wurde in einem Bad aus Pentan und flüssigem Stickstoff auf -110 $^\circ\text{C}$ gekühlt und innerhalb von 30 Minuten mit 10.5 mL einer Lösung von *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 26.2 mmol, 0.91 Äq.) versetzt. Nach einer weiteren Stunde Rühren wurden 3.25 mL Trimethylborat (3.00 g, 28.9 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei -100 $^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 5.25 mL Salzsäure (5 M) beendet und das Kältebad entfernt. Nach dem Auftauen wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase wurde mit 2×20 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zusammen mit 3.41 g Pinakol (28.9 mmol, 1.00 Äq.) in 55 mL Benzol gelöst und für 23 Stunden bei 80 $^\circ\text{C}$ unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Vakuumdestillation ($80 - 120$ $^\circ\text{C}$, 27 mbar) aufgereinigt. Es wurden 3.63 g Boronat **111** (17.2 mmol, 66%) als farbloses Öl erhalten. Das

Öl erstarrte bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einem kristallinen Feststoff und war in dieser Form über mehrere Jahre haltbar.

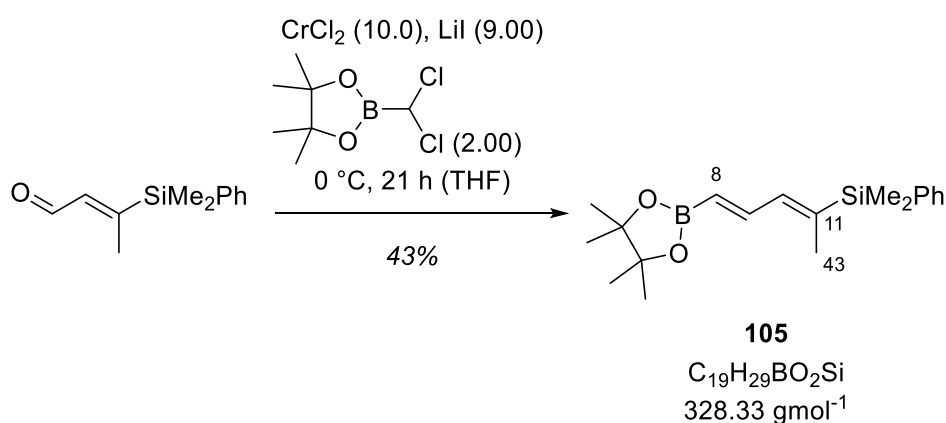
Sdp.: $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 mbar).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.33 [s, 12 H, $\text{BO}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4$], 5.35 (s, 1 H, CHCl_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 24.6 [q, $\text{BO}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4$], 83.4 (d, CHCl_2), 85.9 (s, BO_2C_2).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[70]

Dimethylphenyl-[(2E,4E)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)penta-2,4-dien-2-yl]silan (105**)**



Eine Suspension von 301 mg Chrom(II)-chlorid (2.45 mmol, 10.0 Äq.) und 295 mg Lithiumiodid (2.20 mmol, 9.00 Äq.) in 2.0 mL entgastem Tetrahydrofuran wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Eine ebenfalls auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 50.0 mg Aldehyd **106** (245 μmol , 1.00 Äq.) und 103 mg Boronat **111** (489 μmol , 2.00 Äq.) in 1.6 mL Tetrahydrofuran wurde innerhalb von drei Minuten zur Suspension zugetropft und das Reaktionsgemisch für 21 Stunden bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe von 5 mL Wasser beendet, die wässrige Phase mit $3 \times 10\text{ mL}$ Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (20 mL SiO_2 , P/E = 30/1) aufgereinigt und 34.4 mg Dien **105** (105 μmol , 43%) wurden als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.54$ (P/E = 10/1) [UV, KMnO_4].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3069 (w) 3050 (w) 3023 (w) ($\nu \text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 2978 (m) 2960 (w) ($\nu_{\text{as,s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1615 (m) 1576 (m) 1353 (vs) ($\nu \text{C}=\text{C}$), 1146 (vs) ($\nu \text{C-O}$).

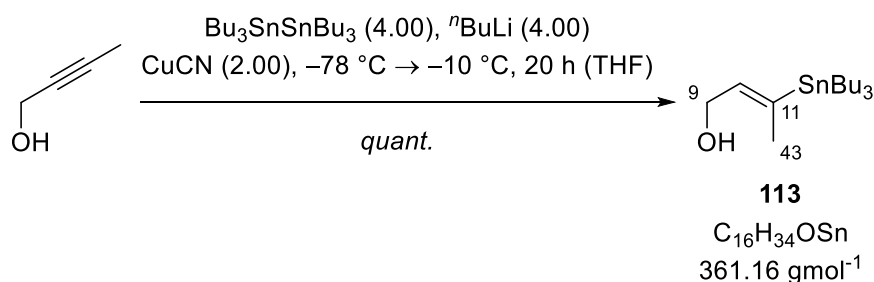
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.38 [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.28 [s, 12 H, $\text{BO}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4$], 1.90 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-43}$), 5.59 (d, $^3J = 17.5$ Hz, 1 H, CH-8), 6.46 (dq, $^3J = 10.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H, CH-10), 7.34-7.37 (m, 3 H, CH_{Ar}), 7.43 (dd, $^3J = 17.5$, 10.7 Hz, 1 H, CH-9), 7.47-7.50 (m, 2 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -3.5 [q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 16.1 (q, $\text{CH}_3\text{-43}$), 24.9 [q, $\text{BO}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4$], 83.3 (s, BO_2C_2), 121.8 (d, CH-8), 127.9 (d, CH_{Ar}), 129.2 (d, CH_{Ar}), 134.1 (d, CH_{Ar}), 137.9 (s, C_{Ar}), 140.4 (d, CH-10), 143.1 (s, C-11), 144.5 (d, CH-9).

Das ^{13}C -Signal von CH-8 wurde aufgrund der Kernquadropolwechselwirkungen mit ^{11}B nicht beobachtet.

HRMS (EI): $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{BO}_2\text{Si}$ [M^+] ber.: 328.2030 gef.: 328.2024.

(*E*)-3-(Tributylstannyl)but-2-en-1-ol (**113**)



Eine Lösung von 4.35 mL Hexabutyldistannan (8.62 mmol, 4.00 Äq.) in 19 mL Tetrahydrofuran wurde bei -78 °C mit 3.59 mL einer Lösung von *n*-Butyllithium (2.4 M in Hexan, 8.62 mmol, 4.00 Äq.) versetzt und anschließend für eine Stunde bei -40 °C gerührt. Währenddessen wurden in einem weiteren Reaktionskolben 386 mg Kupfer(I)-cyanid (4.31 mmol, 2.00 Äq.) in 1.0 mL Tetrahydrofuran bei -78 °C suspendiert. Die erste Lösung wurde wieder auf -78 °C gekühlt und zur Suspension zugegeben. Die Suspension wurde für 15 Minuten auf -40 °C aufgetaut, wobei sich eine klare gelbe Lösung bildete, und anschließend wieder auf -78 °C gekühlt. Dann wurden 9.5 mL Methanol zugetropft, woraufhin sich die

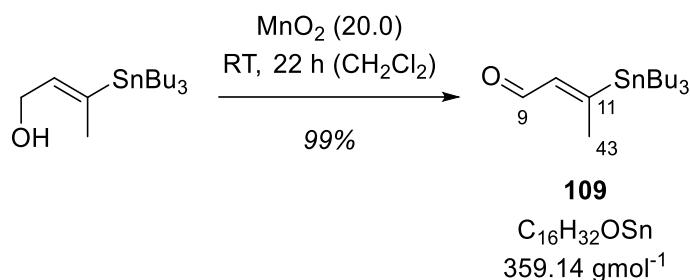
Lösung orangefarben färbte. Nach erneutem Auftauen auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 15 Minuten und Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde eine Lösung von 161 μL But-2-in-1-ol (**107**) (151 mg, 2.15 mmol, 1.00 Äq.) in 2.0 mL Tetrahydrofuran zugegeben und das Reaktionsgemisch für 20 Stunden bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden nacheinander 4.5 mL Methanol und 4.5 mL Wasser zugegeben und das Gemisch wurde anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut. Die wässrige Phase wurde mit $3 \times 50\text{ mL}$ Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit 25 mL konzentrierter Ammoniak-Lösung und 25 mL Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (80 mL SiO_2 , P/E = 20/1 \rightarrow 5/1) aufgereinigt und 775 mg Stannan **113** (2.15 mmol, *quant.*) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.60$ (P/E = 1/1) [KMnO_4].

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = {m, 15 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$ }, 1.27-1.35 {m, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ }, 1.45-1.52 [m, 6 H, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ }, 1.84-1.93 (m, 3 H, CH_3 -43), 2.17 (br. s, 1 H, OH), 4.25 (d, $^3J = 6.0\text{ Hz}$, 2 H, CH_2 -9), 5.66-5.83 (m, 1 H, CH-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 9.3 {t, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$ }, 13.9 {q, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$ }, 19.6 (q, CH_3 -43), 27.5 {t, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ }, 29.3 [t, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ }, 59.1 (t, CH_2 -9), 139.4 (d, CH-10), 142.8 (s, C-11).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[73]

(E)-3-(Tributylstannyl)but-2-enal (109)

Eine Lösung von 3.24 g Alkohol **113** (8.97 mmol, 1.00 Äq.) in 140 mL Dichlormethan wurde mit 15.6 g Mangan(IV)-oxid (179 mmol, 20.0 Äq.) versetzt und die Suspension für 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Celite[®] filtriert und mit 50 mL Dichlormethan nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und 3.18 g Aldehyd **109** (8.87 mmol, 99%) wurden als farbloses Öl erhalten.

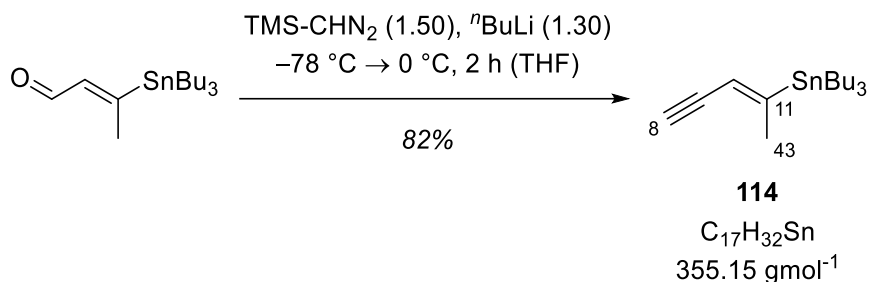
DC: $R_f = 0.87$ (P/E = 1/1) [UV, KMnO₄].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.90 {t, ³J = 7.3 Hz, 9 H, Sn[(CH₂)₃CH₃]₃}, 0.98-1.01 {m, 6 H, Sn[CH₂]₃}, 1.28-1.35 {m, 6 H, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃}, 1.47-1.53 [m, 6 H, Sn(CH₂CH₂CH₂CH₃)₃], 2.45 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 3 H, CH₃-43), 6.21 (dq, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, CH-10), 10.1 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, CH-9).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 9.6 {t, Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃}, 13.8 {q, Sn[(CH₂)₃CH₃]₃}, 20.9 (q, CH₃-43), 27.5 {t, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃}, 29.1 [t, Sn(CH₂CH₂CH₂CH₃)₃], 140.1 (d, CH-10), 174.6 (s, C-11), 187.6 (d, CH-9).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[74]

(E)-2-(Tributylstannyl)pent-2-en-4-in (114)



5.38 mL einer Lösung von Trimethylsilyldiazomethan (2.0 M in Diethylether, 10.8 mmol, 1.50 Äq.) wurden auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 3.88 mL *n*-Butyllithium-Lösung (2.4 M in Hexan, 9.32 mmol, 1.30 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde für eine Stunde bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend eine Lösung von 2.57 g Aldehyd **109** (7.17 mmol, 1.00 Äq.) in 14 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ und dann für eine weitere Stunde bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Reaktion wurde anschließend durch Zugabe von 25 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet und die wässrige Phase mit $3 \times 25 \text{ mL}$ Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (90 mL SiO_2 , P) aufgereinigt und 2.10 g Alkin **114** (5.91 mmol, 82%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.70$ (P) [UV, KMnO_4].

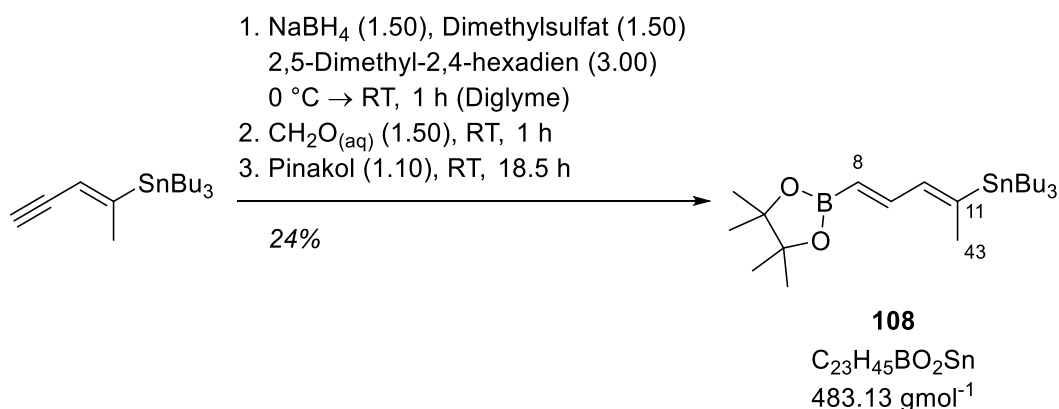
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.89 {t, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$ }, 0.90- 0.95 {m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2]_3$ }, 1.25-1.37 {m, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ }, 1.44-1.54 [m, 6 H, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ }, 2.14 (dd, $^4J = 1.8 \text{ Hz}$, $^5J = 0.6 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3 -43), 3.13 (*virt.* dd, $^4J = 2.1 \text{ Hz}$, $^5J = 0.6 \text{ Hz}$, 1 H, CH-8), 5.64 (*virt.* p, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 1 H, CH-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 9.5 {t, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$ }, 13.8 {q, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$ }, 23.1 (q, CH_3 -43), 27.5 {t, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ }, 29.2 [t, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ }, 80.7 (d, CH-8*), 80.7 (s, C-9*), 117.1 (d, CH-10), 161.7 (s, C-11).

* Signale vertauschbar.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[71]

Tributyl[(2*E*,4*E*)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)penta-2,4-dien-2-yl]stannan (108**)**



In einer Lösung von 963 μ L 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (745 mg, 6.76 mmol, 3.00 Äq.) in 1.6 mL Diethylenglycoldimethylether wurden 128 mg Natriumborhydrid (3.38 mmol, 1.50 Äq.) suspendiert. Zur auf 0 °C gekühlten Suspension wurden 320 μ L Dimethylsulfat (426 mg, 3.38 mmol, 1.50 Äq.) innerhalb von 30 Minuten zugetropft und die entstandene Lösung wurde anschließend für weitere 2.5 Stunden bei 0 °C gerührt. 800 mg Alkin **114** (2.25 mmol, 1.00 Äq.) wurden innerhalb von sieben Minuten zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Dann wurden 330 μ L Wasser zugegeben und die Lösung wurde nach weiteren 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur mit 252 μ L Formalin (37%, 3.38 mmol, 1.50 Äq.) versetzt. Nach einer weiteren Stunde wurden 293 mg Pinakol (2.48 mmol, 1.10 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 18.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 10 mL Wasser und 10 mL Diethylether versetzt, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit 3 \times 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit 15 mL Wasser und 15 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und dekantiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (100 mL SiO₂, P/CH₂Cl₂ = 10/1 → 1/1) aufgereinigt. Es wurden 259 mg Boronat **108** (537 μ mol, 24%) als gelbliches Öl isoliert. Das Produkt zeigte deutliche Zersetzung während der Säulenchromatographie.

DC: $R_f = 0.39$ (P/EA = 20/1) [UV, KMnO₄].

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.88 {t, ³J = 7.3 Hz, 9 H, Sn[(CH₂)₃CH₃]₃}, 0.89- 0.93 {m, 6 H, Sn[CH₂]₃}, 1.25-1.33 {m, 6 H, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃}, 1.27 [s, 12 H, BO₂C₂(CH₃)₄], 1.44-1.52 [m, 6 H, Sn(CH₂CH₂CH₂CH₃)₃], 2.08 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 3 H, CH₃-43),

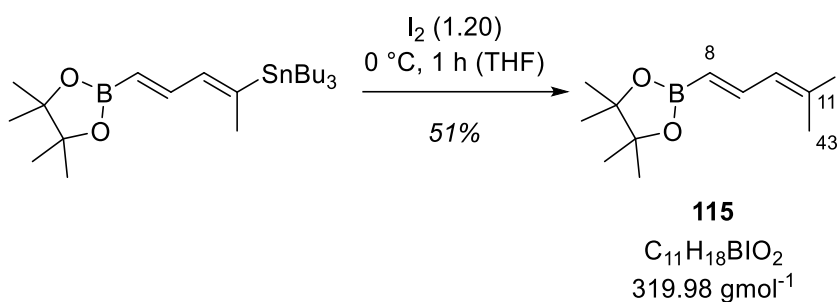
5.46 (d, $^3J = 17.5$ Hz, 1 H, CH-8), 6.28 (*virt.* dqd, $^3J = 10.6$ Hz, $^4J = 1.8, 0.7$ Hz, 1 H, CH-10), 7.40 (dd, $^3J = 17.5, 10.6$ Hz, 1 H, CH-9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 9.4 {t, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$ }, 13.8 {q, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$ }, 20.6 (q, CH₃-43), 24.9 [q, $\text{BO}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4$], 27.5 {t, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ }, 29.3 [t, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 83.2 (s, BO_2C_2), 141.3 (d, CH-10), 143.5 (d, CH-9), 150.8 (s, C-11).

Das ^{13}C -Signal von CH-8 wurde aufgrund der Kernquadropolwechselwirkungen mit ^{11}B nicht beobachtet.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[71]

2-[(1*E*,3*E*)-4-Iodpenta-1,3-dien-1-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**115**)



Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 50.0 mg Stannan **108** (103 μmol , 1.00 Äq.) in 1.0 mL Tetrahydrofuran wurde mit 31.3 mg Iod (123 μmol , 1.20 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 7 mL Natriumthiosulfat-Lösung beendet und die wässrige Phase mit 3×10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und dekantiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (20 mL SiO_2 , P/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 5/1 \rightarrow 1/1$) aufgereinigt. Es wurden 16.9 mg Iodid **115** (52.8 μmol , 51%) als gelbliches Öl isoliert. Das Produkt zeigte deutliche Zersetzung während der Säulenchromatographie.

DC: $R_f = 0.27$ (P/E = 20/1) [UV, KMnO_4].

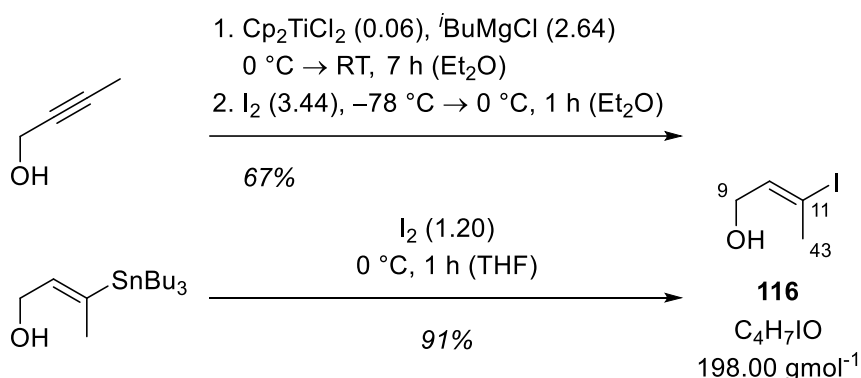
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.27 [s, 12 H, $\text{BO}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4$], 2.61 (d, $^4J = 1.4$ Hz, 3 H, CH₃-43), 5.50 (d, $^3J = 17.4$ Hz, 1 H, CH-8), 6.87 (*virt. dp*, $^3J = 10.9$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H, CH-10), 7.07 (dd, $^3J = 17.4, 10.9$ Hz, 1 H, CH-9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 24.9 [q, $\text{BO}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4$], 28.9 (q, CH₃-43), 83.6 (s, BO_2C_2), 103.2 (s, C-11), 142.8 (d, CH-10), 143.3 (d, CH-9).

Das ^{13}C -Signal von CH-8 wurde aufgrund der Kernquadropolwechselwirkungen mit ^{11}B nicht beobachtet.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[67b]

(*E*)-3-Iodbut-2-en-1-ol (**116**)



Variante A:

Eine auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Suspension von 40.7 mg Bis(cyclopentadienyl)titan(IV)-dichlorid (164 μmol , 0.06 Äq.) in 5.1 mL Diethylether wurde innerhalb von drei Minuten mit 3.77 mL einer Lösung von *iso*-Butylmagnesiumchlorid (2.0 M in Diethylether, 7.54 mmol, 2.64 Äq.) versetzt, woraufhin sich die rote Suspension in eine blaue Lösung wandelte. Nach 15 Minuten bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 213 μL But-2-in-1-ol (**107**) (200 mg, 2.85 mmol, 1.00 Äq.) innerhalb von zehn Minuten zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde zunächst für zwei Stunden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die entstandene braune Suspension auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 2.49 g Iod (9.82 mmol, 3.44 Äq.) wurden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von 5 mL Ammoniumchlorid-Lösung, 10 mL Natriumthiosulfat-Lösung und 3 mL Wasser beendet. Nach dem Auftauen wurde die wässrige Phase mit

3 × 20 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und dekantiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (100 mL SiO₂, P/E = 7/1 → 3/1) aufgereinigt. Es wurden 377 mg Iodid **116** (1.90 mmol, 67%) als farbloses Öl isoliert.

Variante B:

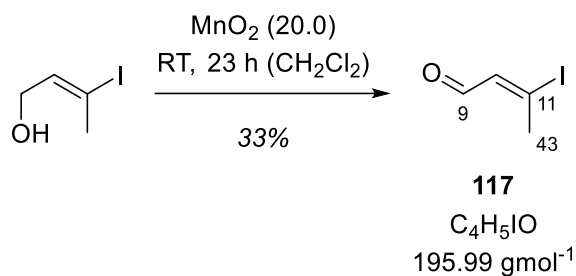
Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 200 mg Stannan **113** (554 µmol, 1.00 Äq.) in 6.0 mL Tetrahydrofuran wurde mit 169 mg Iod (665 µmol, 1.20 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe von 20 mL Natriumthiosulfat-Lösung beendet, die wässrige Phase mit 3 × 20 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (80 mL SiO₂, P/E = 10/1 → 1/1) aufgereinigt und 100 mg Iodid **116** (506 µmol, 91%) wurden als farbloses Öl isoliert. Das Produkt enthielt zusätzlich wesentliche Mengen an Tributylzinn-Verunreinigungen.

DC: $R_f = 0.29$ (P/E = 1/1) [KMnO₄].

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.45 (br. s, 1 H, OH), 2.45 (dt, $^4J = 1.5$ Hz, $^5J = 0.8$ Hz, 3 H, CH₃-43), 4.09 (dd, $^3J = 6.9$, 3.5 Hz, 2 H, CH₂-9), 6.41 (tq, $^3J = 6.9$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H, CH-10).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 28.2 (q, CH₃-43), 60.1 (t, CH₂-9), 98.7 (s, C-11), 139.9 (d, CH-10).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[76]

(E)-3-Iodbut-2-enal (117)

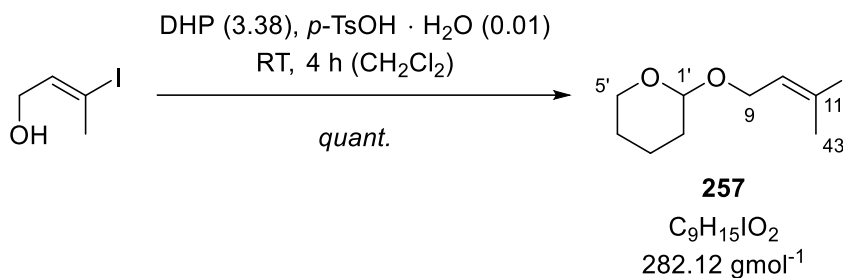
Eine Lösung von 100 mg Alkohol **116** (505 μmol) in 8.5 mL Dichlormethan wurde mit 878 mg Mangan(IV)-oxid (10.1 mmol, 20.0 Äq.) versetzt und die Suspension für 23 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension über Celite[®] filtriert, der Filterkuchen mit 50 mL Dichlormethan nachgewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (20 mL SiO_2 , P/E = 10/1) aufgereinigt und 32.4 mg Aldehyd **117** (165 μmol , 33%) wurden als farbloses Öl isoliert.

DC: $R_f = 0.69$ (P/E = 1/1) [KMnO_4].

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 3.00 (d, $^4J = 1.5$ Hz, 3 H, CH_3 -43), 6.85 (dq, $^3J = 7.0$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H, CH-10), 9.79 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 1 H, CH-9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 30.1 (q, CH_3 -43), 126.1 (s, C-11), 142.0 (d, CH-10), 186.1 (d, CH-9).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[77]

(E)-2-[(3-Iodbut-2-en-1-yl)oxy]tetrahydro-2H-pyran (257)

Eine Lösung von 133 mg Alkohol **116** (673 μmol , 1.00 Äq.) in 2.9 mL Dichlormethan wurde mit 206 μL 3,4-Dihydropyran (2.27 mmol, 3.38 Äq.) und 1.4 mg *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (7.36 μmol , 0.01 Äq.) versetzt und für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe einer Spatelspitze Natriumhydrogencarbonat beendet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (40 mL SiO_2 , P/E = 20/1) aufgereinigt und 190 mg Ether **257** (673 μmol , *quant.*) wurden als farbloses Öl isoliert.

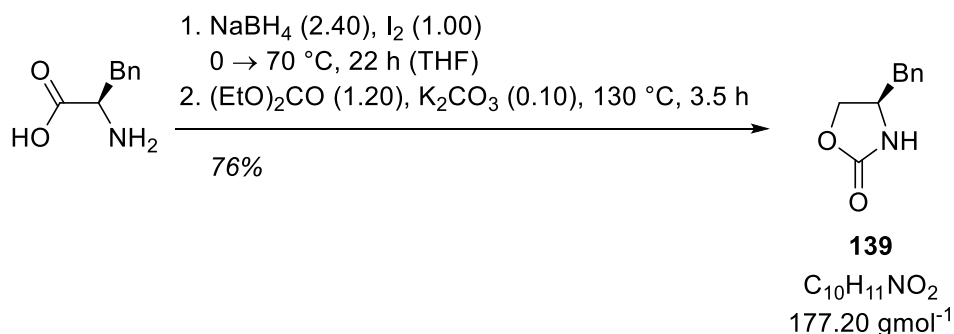
DC: $R_f = 0.69$ (P/E = 3/1) [UV, KMnO_4].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.50-1.62 (m, 4 H, *CHH*-2', *CHH*-3', CH_2 -4'), 1.66-1.75 (m, 2 H, *CHH*-2', *CHH*-3'), 2.45 (*virt. dt*, $^4J = 1.6 \text{ Hz}$, $^5J = 0.8 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3 -43), 3.50-3.54 (m, 1 H, *CHH*-5'), 3.82-3.87 (m, 1 H, *CHH*-5'), 3.99 (ddq, $^2J = 12.5 \text{ Hz}$, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$, $^5J = 0.7 \text{ Hz}$, 1 H, *CHH*-9), 4.11 (ddq, $^2J = 12.5 \text{ Hz}$, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, $^5J = 1.0 \text{ Hz}$, 1 H, *CHH*-9), 4.61-4.63 (m, 1 H, *CH*-1'), 6.35 (*virt. ddt*, $^3J = 9.1$, 6.5 Hz, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, 1 H, *CH*-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 19.5 (t, CH_2 -3'), 25.5 (t, CH_2 -4'), 28.3 (q, CH_3 -43), 30.6 (t, CH_2 -2'), 62.3 (t, CH_2 -9), 63.8 (t, CH_2 -5'), 97.8 (d, *CH*-1'), 99.0 (s, C-11), 137.6 (d, *CH*-10).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[125]

2.3. Synthese des C12-C23-Triens

(R)-4-Benzyloxazolidin-2-on (139)

Eine Lösung von 25.0 g (*R*)-Phenylalanin (**42**) (151 mmol, 1.00 Äq.) und 13.7 g Natriumborhydrid (363 mmol, 2.40 Äq.) in 380 mL Tetrahydrofuran wurde bei 0 °C innerhalb von 1.5 Stunden mit einer Lösung von 38.4 g Iod (151 mmol, 1.00 Äq.) in 100 mL Tetrahydrofuran versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für zwei Stunden auf Raumtemperatur und daraufhin für 18.5 Stunden auf 70 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktion durch die langsame Zugabe von 100 mL Methanol beendet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde für 16 Stunden mit Kaliumhydroxid-Lösung (20%) gerührt und anschließend die wässrige Phase mit 3 × 200 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

Der Aminoalkohol wurde in einem Rundkolben mit aufgesetzter Destillationsbrücke mit 22.0 mL Diethylcarbonat (21.5 g, 182 mmol, 1.20 Äq.) und 2.09 g Kaliumcarbonat (15.1 mmol, 0.10 Äq.) versetzt und das Gemisch auf 130 °C erhitzt. Nachdem nach 3.5 Stunden kein Destillat mehr überging, wurde der Reaktionskolben auf Raumtemperatur abgekühlt, der Rückstand mit 200 mL Dichlormethan gelöst und über Celite[®] filtriert. Das Filtrat wurde mit 100 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, abdekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (800 mL SiO₂, P/EA = 1/1) aufgereinigt und 20.3 g Oxazolidinon **139** (115 mmol, 76%) wurden als farbloser Feststoff erhalten.

Smp.: 88 °C.

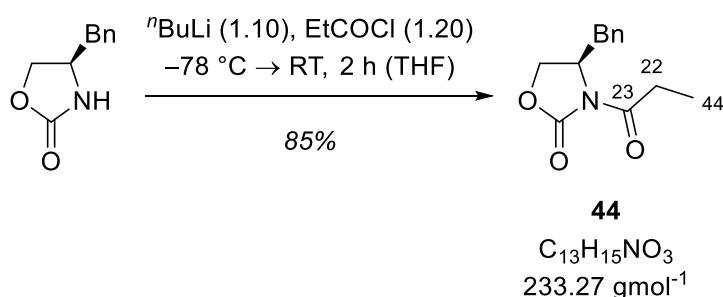
DC: $R_f = 0.24$ (P/EA = 1/1) [UV, KMnO₄].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 2.87-2.88 (m, 2 H, CH₂Ph), 4.09 (dddd, ³J = 8.3, 7.5, 6.4, 5.5, 0.9 Hz, 1 H, CHNH), 4.15 (dd, ³J = 5.5 Hz, 1 H, CHHO), 4.46 (virt. t, ³J = 8.4 Hz, 1 H, CHHO), 5.38 (br. s, 1 H, NH), 7.17-7.19 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.28-7.36 (m, 3 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 41.7 (t, CH₂-Ph), 53.9 (d, CHNH), 69.8 (t, CH₂O), 127.5 (d, CH_{Ar}), 129.1 (d, 2C, CH_{Ar}), 129.2 (d, 2C, CH_{Ar}), 136.1 (s, C_{Ar}), 159.2 (s, CO).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[126]

(R)-N-Propionyl-4-Benzylloxazolidin-2-on (44)



Eine auf -78 °C gekühlte Lösung von 20.0 g Oxazolidinon **139** (113 mmol, 1.00 Äq.) wurde innerhalb von 20 Minuten mit 49.7 mL *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 124 mmol, 1.10 Äq.) versetzt. Nach weiteren 20 Minuten wurden 11.8 mL Propionylchlorid (12.5 g, 136 mmol, 1.20 Äq.) innerhalb von 20 Minuten zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 30 Minuten bei -78 °C gerührt. Das Kältebad wurde entfernt und für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 100 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit $3 \times 200\text{ mL}$ Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, abdekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (800 mL SiO₂, P/EA = 5/1) aufgereinigt und 22.4 g Oxazolidinon **44** (96.0 mmol, 85%) wurden als farbloser Feststoff erhalten.

Smp.: 40 °C.

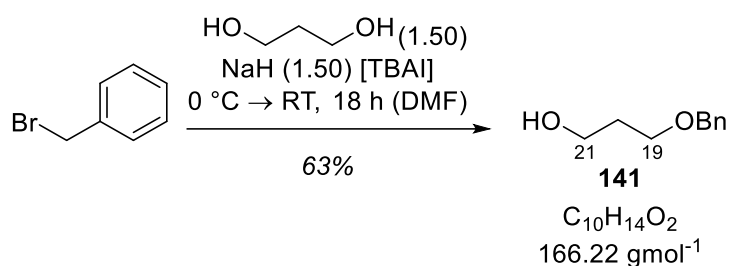
DC: $R_f = 0.42$ (P/EA = 5/1) [UV, KMnO₄].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.20 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3 H, CH_3 -44), 2.77 (dd, $^2J = 13.3$ Hz, $^3J = 9.6$ Hz, 1 H, CHHAr), 2.87-3.04 (m, 2 H, CH_2 -22), 3.30 (dd, $^2J = 13.3$ Hz, $^3J = 3.3$ Hz, 1 H, CHHAr), 4.15-4.22 (m, 2 H, CH_2O), 4.67 (ddt, $^3J = 9.6, 7.3, 3.3$ Hz, 1 H, CHN), 7.20-7.22 (m, 2 H, CHAr), 7.26-7.36 (m, 3 H, CHAr).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 8.4 (q, CH_3 -44), 29.3 (t, CH_2 -22), 38.1 (t, CH_2Ar), 55.3 (d, CHN), 66.3 (t, CH_2O), 127.5 (d, CHAr), 129.1 (d, CHAr), 129.5 (d, CHAr), 135.5 (s, CAr), 153.6 (s, OCO), 174.2 (C-23).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[127]

3-Benzoyloxypropan-1-ol (**141**)



14.7 g Natriumhydrid-Suspension (60% in Paraffin, 614 mmol, 1.50 Äq.) wurden durch Waschen mit 3×20 mL Pentan von Paraffin befreit und in 300 mL *N,N*-Dimethylformamid suspendiert. Bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 44.5 mL 1,3-Propandiol (**43**) (46.7 g, 614 mmol, 1.50 Äq.) innerhalb von 20 Minuten zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde mit 756 mg Tetrabutylammoniumiodid (2.05 mmol, 0.005 Äq.) versetzt. Daraufhin wurden innerhalb von zehn Minuten 48.6 mL Benzylbromid (**140**) (70.0 g, 409 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und anschließend wurde das Kältebad entfernt. Nach 18 Stunden wurde die Reaktion vorsichtig durch Zugabe von 700 mL Wasser beendet und die wässrige Phase mit 3×250 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, abdekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (800 mL SiO_2 , P/E = 2/1 \rightarrow 1/1) aufgereinigt und 43.0 g monogeschütztes Propandiol **141** (259 mmol, 63%) wurden als farbloses Öl erhalten.

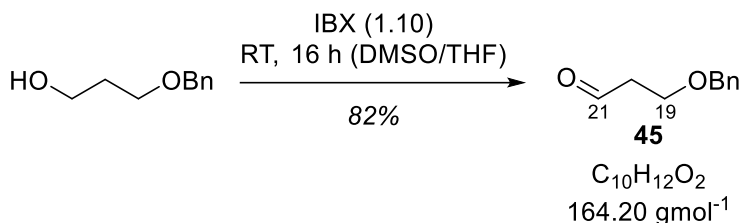
DC: $R_f = 0.25$ (P/E = 1/1) [UV, KMnO_4].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.87 (*virt. p*, $^3J \approx ^3J = 5.8$ Hz, 2 H, CH₂-20), 2.32 (br. s, 1 H, OH), 3.67 (t, $^3J = 5.8$ Hz, 2 H, CH₂-19), 3.79 (t, $^3J = 5.7$ Hz, 2 H, CH₂-21), 4.53 (s, 2 H, CH₂Ar), 7.27-7.37 (m, 5 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 32.3 (t, CH₂-20), 62.0 (t, CH₂-21), 69.5 (t, CH₂-19), 73.4 (t, CH₂Ar), 127.8 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 128.6 (d, CH_{Ar}), 138.2 (s, C_{Ar}).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[128]

3-Benzyloxypropanal (**45**)



43.0 g Propanol **141** (259 mmol, 1.00 Äq.) wurden in 34 mL Tetrahydrofuran gelöst und zu einer Lösung von 79.7 g 2-Iodoxybenzoesäure (285 mmol, 1.10 Äq.) in 600 mL DMSO gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit 350 mL Wasser versetzt und über Celite[®] filtriert. Der Filterkuchen wurde mit 100 mL Diethylether nachgespült, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit 3 × 300 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, abdekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (800 mL SiO₂, P/E = 6/1 → 1/1) aufgereinigt und 34.9 g Propanal **45** (213 mmol, 82%) wurden als farbloses Öl erhalten.

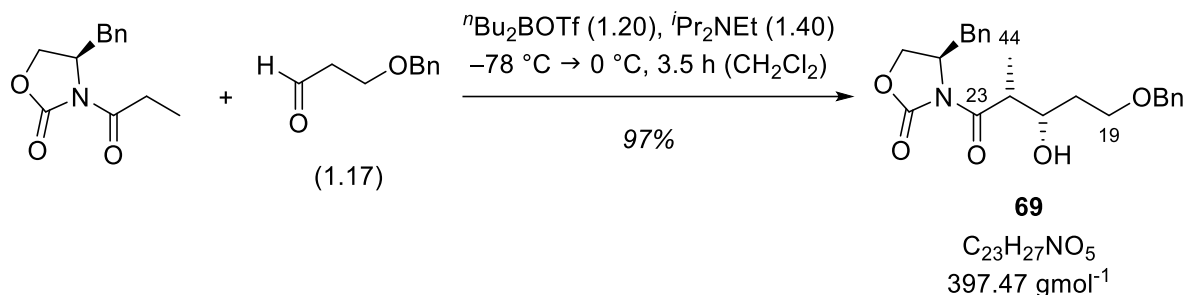
DC: $R_f = 0.60$ (P/E = 1/1) [UV, KMnO₄].

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 2.70 (td, $^3J = 6.1, 1.8$ Hz, 2 H, CH₂-20), 3.82 (t, $^3J = 6.1$ Hz, 2 H, CH₂-19), 4.54 (s, 2 H, CH₂Ar), 7.28-7.38 (m, 5 H, CH_{Ar}), 9.80 (t, $^3J = 1.8$ Hz, 1 H, CH-21).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 44.0 (t, CH₂-20), 64.0 (t, CH₂-19), 73.4 (t, CH₂Ar), 127.8 (d, CH_{Ar}), 127.9 (d, CH_{Ar}), 128.6 (d, CH_{Ar}), 138.0 (s, C_{Ar}), 201.2 (d, CH-21).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[129]

(R)-4-Benzyl-3-[(2R,3S)-5-(benzyloxy)-3-hydroxy-2-methylpentanoyl]oxazolidin-2-on
(69)



40.8 g Oxazolidinon **44** (175 mmol, 1.00 Äq.) wurden bei 0 °C in 700 mL Dichlormethan gelöst und innerhalb von 30 Minuten mit 210 mL Dibutylbortriflat (1.0 M in Dichlormethan, 210 mmol, 1.20 Äq.) versetzt. Anschließend wurden 41.6 mL Ethyl-di-*iso*-propylamin (31.6 g, 245 mmol, 1.40 Äq.) innerhalb von zehn Minuten zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde nach weiteren zehn Minuten auf -78 °C abgekühlt. Eine Lösung von 33.6 g Aldehyd **45** (205 mmol, 1.17 Äq.) in 70 mL Dichlormethan wurde innerhalb von zehn Minuten zugetropft, das Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei -78 °C und anschließend für 1.5 Stunden bei 0 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 225 mL pH7-Puffer und 325 mL Methanol beendet. Nach weiteren 30 Minuten wurden zusätzlich 450 mL Methanol und 225 mL Wasserstoffperoxid (30%) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit 3 × 250 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 280 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie 390 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (800 mL SiO₂, P/E = 1/1 → 0/1) aufgereinigt und 67.2 g Alkohol **69** (169 mmol, 97%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.10$ (P/E = 1/1) [UV, KMnO₄].

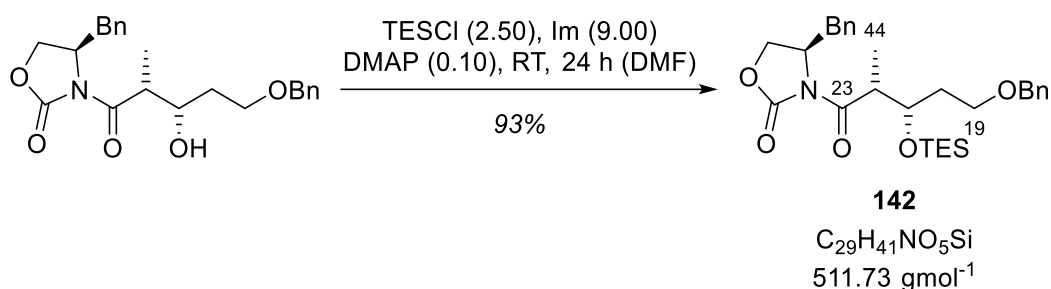
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.29 (d, ³J = 7.0 Hz, 3 H, CH₃-44), 1.75 (dddd, ²J = 14.3 Hz, ³J = 6.6, 4.7, 3.0 Hz, 1 H, CHH-20), 1.88 (dddd, ²J = 14.3 Hz, ³J = 9.4, 7.3, 4.8 Hz, 1 H, CHH-20), 2.78 (dd, ²J = 13.4 Hz, ³J = 9.5 Hz, 1 H, CHCHHAr), 3.26 (dd, ²J =

13.4 Hz, $^3J = 3.4$ Hz, 1 H, CHCHHAr), 3.31 (d, $^3J = 2.4$ Hz, 1 H, OH), 3.59-3.73 (m, 2 H, CH₂OCO), 3.80-3.87 (m, 1 H, CH-22), 4.16-4.21 (m, 3 H, CH₂-19, CH-21), 4.52 (s, 2 H, OCH₂Ar), 4.68 (ddt, $^3J = 9.5, 6.8, 3.4$ Hz, 1 H, CHN), 7.19-7.21 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.26-7.36 (m, 8 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 11.3 (q, CH₃-44), 33.9 (t, CH₂-20), 38.0 (t, CHCH₂Ar), 42.7 (d, CH-22), 55.4 (d, CHN), 66.3 (t, CH₂-19), 68.5 (t, CH₂OCO), 70.6 (d, CH-21), 73.4 (t, OCH₂Ar), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 128.6 (d, CH_{Ar}), 129.1 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 135.3 (s, C_{Ar}), 138.2 (s, C_{Ar}), 153.2 (s, OCO), 176.8 (s, C-23).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[130]

(R)-4-Benzyl-3-[(2R,3S)-5-(benzyloxy)-2-methyl-3-(triethylsilyloxy)pentanoyl]oxazolidin-2-on (142)



Eine Lösung von 10.0 g Alkohol **69** (25.2 mmol, 1.00 Äq.) in 40 mL *N,N*-Dimethylformamid wurde mit 10.6 mL Triethylsilylchlorid (9.48 g, 62.9 mmol, 2.50 Äq.), 15.4 g Imidazol (226 mmol, 9.00 Äq.) und 307 mg DMAP (2.52 mmol, 0.10 Äq.) versetzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 40 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet, die wässrige Phase mit 3 × 45 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit 40 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die Lösung des Produkts wurde über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (800 mL SiO₂, P/E = 10/1 → 5/1) aufgereinigt und 11.9 g Silylether **142** (23.3 mmol, 93%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.29$ (P/E = 5/1) [UV, KMnO₄].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = -54.8$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

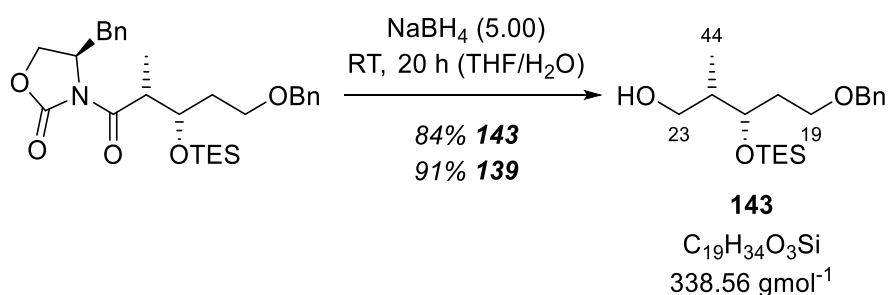
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3086 (w) 3063 (w) 3033 (w) (v C_{Ar}-H), 2978 (m) 2954 (m) 2937 (m) 2912 (m) 2875 (m) (v_{as,s} C_{sp3}-H), 1780 (vs) 1695 (s) (v C=O), 1455 (m), 1383 (m) 1208 (s) 1106 (vs) (v C-O), 741 (vs), 699 (s).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.59 [q, ³J = 7.9 Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.95 [t, ³J = 7.9 Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 1.25 (d, ³J = 6.9 Hz, 3 H, CH₃-44), 1.84-1.98 (m, 2 H, CH₂-20), 2.73 (dd, ²J = 13.3 Hz, ³J = 9.6 Hz, 1 H, CHCHHAr), 3.23 (dd, ²J = 13.3 Hz, ³J = 3.2 Hz, 1 H, CHCHHAr), 3.52 (ddd, ²J = 9.4 Hz, ³J = 6.6, 5.6 Hz, 1 H, CHH-19), 3.63 (*virt.* dt, ²J = 9.4 Hz, ³J ≈ ³J = 6.2 Hz, 1 H, CHH-19), 3.78 (*virt.* t, ²J ≈ ³J = 8.3 Hz, 1 H, CHHOCO), 3.89 (*virt.* p, ³J ≈ ³J = 6.9 Hz, 1 H, CH-22), 4.03 (dd, ³J = 9.0 Hz, ³J = 2.1 Hz, 1 H, CHHOCO), 4.15 (dt, ³J = 6.8, 5.1 Hz, 1 H, CH-21), 4.43 (d, ²J = 11.8 Hz, 1 H, OCHHAr), 4.48 (d, ²J = 11.8 Hz, 1 H, OCHHAr), 4.50-4.55 (m, 1 H, CHN), 7.18-7.34 (m, 10 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 5.2 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 7.1 [q, OSi(CH₂CH₃)₃], 13.8 (q, CH₃-44), 35.4 (t, CH₂-20), 37.9 (t, CHCH₂Ar), 43.4 (d, CH-22), 55.6 (d, CHN), 66.0 (t, CH₂OCO), 66.5 (t, CH₂-19), 71.3 (d, CH-21), 73.1 (t, OCH₂Ar), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 128.4 (d, CH_{Ar}), 129.0 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 135.6 (s, C_{Ar}), 138.7 (s, C_{Ar}), 153.0 (s, OCO), 175.7 (s, C-23).

HRMS (ESI): C₂₉H₄₁NO₅Si [(M+H⁺)] ber.: 512.2827 gef.: 512.2829.

(2S,3S)-5-Benzyloxy-2-methyl-3-(triethylsilyloxy)pentan-1-ol (143)



Eine Lösung von 78.8 g Silylether **142** (154 mmol, 1.00 Äq.) in 3.45 L Tetrahydrofuran wurde bei 0 °C langsam mit einer Lösung von 29.1 g Natriumborhydrid (770 mmol, 5.00 Äq.) in 950 mL Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1.0 L Ammoniumchlorid-Lösung beendet, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit 3 × 600 mL

Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (800 mL SiO₂, P/E = 20/1 → 1/1 → EA) aufgereinigt und 43.6 g Alkohol **143** (129 mmol, 84%) wurden als farbloses Öl erhalten. Außerdem wurden 24.9 g Oxazolidinon **139** (140 mmol, 91%) reisoliert.

DC: $R_f = 0.32$ (P/E = 2/1) [UV, KMnO₄].

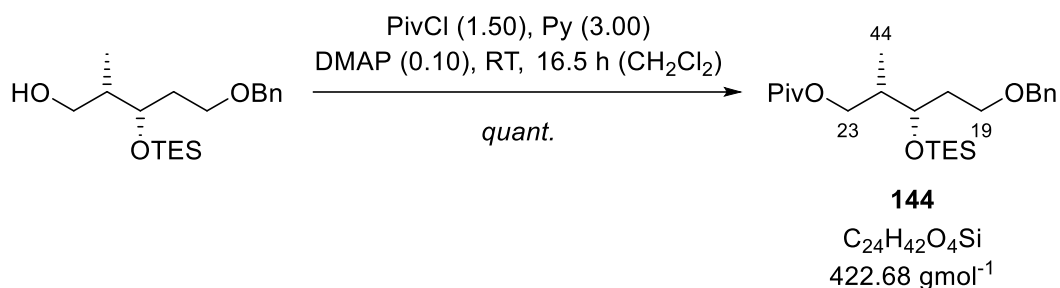
Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = -13.3$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3430 (m, br.) (ν O–H), 2955 (vs) 2912 (s) 2875 (vs) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1455 (m) 1413 (w) (ν C–H), 1363 (w) 1239 (w) 1092 (vs) 1048 (vs) 1017 (vs) (ν C–O), 733 (vs).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.61 [*virt.* qd, ³J = 7.9, 1.5 Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.82 (d, ³J = 7.0 Hz, 3 H, CH₃-44), 0.96 [t, ³J = 7.9 Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 1.74-1.86 (m, 2 H, CH₂-20), 1.97 (dqdd, ³J = 8.5, 7.0, 4.9, 3.6 Hz, 1 H, CH-22), 2.76 (br. s, 1 H, OH), 3.50-3.58 (m, 3 H, CH₂-19, CHH-23), 3.70 (ddd, ²J = 11.3 Hz, ³J = 8.5, 2.9 Hz, 1 H, CHH-23), 3.98 (dt, ³J = 7.9, 3.6 Hz, 1 H, CH-21), 4.48 (d, ²J = 12.0 Hz, 1 H, OCHHAr), 4.52 (d, ²J = 12.0 Hz, 1 H, OCHHAr), 7.26-7.37 (m, 5 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 5.2 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 7.0 [q, OSi(CH₂CH₃)₃], 12.5 (q, CH₃-44), 32.6 (t, CH₂-20), 40.1 (d, CH-22), 66.1 (t, CH₂-23), 67.3 (t, CH₂-19), 73.2 (t, OCH₂Ar), 73.3 (d, CH-21), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 128.5 (d, CH_{Ar}), 138.6 (s, C_{Ar}).

HRMS (ESI): C₁₉H₃₄O₃Si [(M+H⁺)] ber.: 339.2350 gef.: 339.2351.

(2*S*,3*S*)-5-Benzyloxy-2-methyl-3-(triethylsilyloxy)pentylpivalat (144)

Eine Lösung von 43.6 g Alkohol **143** (129 mmol, 1.00 Äq.) in 436 mL Dichlormethan wurde mit 31.2 mL Pyridin (30.5 g, 386 mmol, 3.00 Äq.), 1.57 g 4-(Dimethylamino)pyridin (12.9 mmol, 0.10 Äq.) und 23.8 mL Pivaloylchlorid (23.3 g, 193 mmol, 1.50 Äq.) versetzt und für 16.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 200 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet, die wässrige Phase mit 3×200 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und dekantiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (800 mL SiO_2 , P/E = 30/1 \rightarrow 10/1) aufgereinigt. Es wurden 54.4 g Pivalat **144** (129 mmol, *quant.*) als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.43$ (P/E = 10/1) [UV, KMnO_4].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = -6.3$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

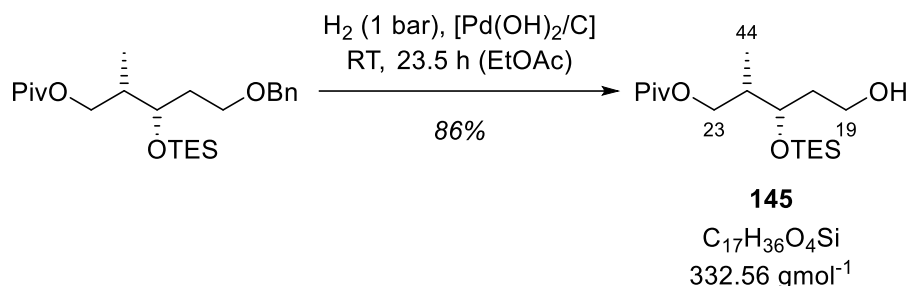
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3033 (w) ($\nu \text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 2957 (vs) 2912 (m) 2876 (s) ($\nu_{\text{as,s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1730 (vs) ($\nu \text{C}=\text{O}$), 1481 (m) 1456 (m) ($\nu \text{C-H}$), 1283 (m) 1155 (vs) 1101 (s) 1051 (m) ($\nu \text{C-O}$), 735 (vs).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.59 [q, $^3J = 8.0$ Hz, 6 H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.89 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-44}$), 0.94 [t, $^3J = 8.0$ Hz, 9 H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.19 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.70-1.77 (m, 1 H, CHH-20), 1.78-1.84 (m, 1 H, CHH-20), 1.89 (*virt. qd*, $^3J \approx ^3J = 6.8, 3.2$ Hz, 1 H, CH-22), 3.50 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-19}$), 3.93-3.96 (m, 1 H, CH-21), 3.97-4.04 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-23}$), 4.47 (d, $^2J = 11.9$ Hz, 1 H, OCHHAr), 4.50 (d, $^2J = 11.9$ Hz, 1 H, OCHHAr), 7.27-7.29 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.31-7.36 (m, 4 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 5.3 [t, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 7.1 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 11.3 (q, $\text{CH}_3\text{-44}$), 27.4 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.5 (t, $\text{CH}_2\text{-20}$), 38.0 (d, CH-22), 38.9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 66.5 (t, $\text{CH}_2\text{-23}$), 67.3 (t, $\text{CH}_2\text{-19}$), 69.9 (d, CH-21), 73.1 (t, OCH_2Ar), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 128.5 (d, CH_{Ar}), 138.6 (s, C_{Ar}), 178.7 (s, COO).

HRMS (ESI): $C_{24}H_{42}O_4Si$ $[(M+H^+)]$ ber.: 423.2925 gef.: 423.2929.

(2*S*,3*S*)-5-Hydroxy-2-methyl-3-(triethylsilyloxy)pentylpivalat (145)



Eine Lösung von 5.50 g Pivalat **144** (13.0 mmol, 1.00 Äq.) in 91 mL Ethylacetat wurde mit 686 mg Palladiumhydroxid auf Kohle (20 Gew.-%) versetzt. Die Atmosphäre im Reaktionskolben wurde zunächst gegen Argon und anschließend durch mehrmaliges Spülen durch Wasserstoff ausgetauscht. Nach 23.5 Stunden starkem Rühren wurde die Atmosphäre erneut durch Argon ersetzt, das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und mit 100 mL Ethylacetat nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (300 mL SiO_2 , P/EA = 5/1) aufgereinigt. Es wurden 3.74 g Alkohol **145** (11.2 mmol, 86%) als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.73$ (P/EA = 2/1) [$KMnO_4$].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = -4.0$ ($c = 1.0$, $CHCl_3$).

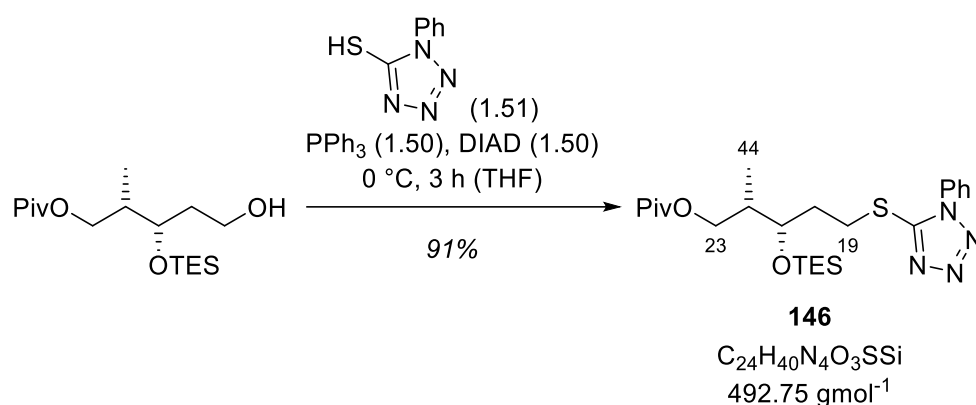
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3447 (m, br.) (v O-H), 2957 (vs) 2913 (s) 2878 (s) ($\nu_{as,s} C_{sp^3-H}$), 1732 (vs) 1713 (s) (v C=O), 1481 (m) 1460 (m) (v C-H), 1285 (s) 1159 (vs) 1035 (s) 1008 (s) (v C-O), 742 (vs).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ [ppm] = 0.62 [q, $^3J = 7.9$ Hz, 6 H, $OSi(CH_2CH_3)_3$], 0.93 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 3 H, CH_3 -44), 0.96 [t, $^3J = 7.9$ Hz, 9 H, $OSi(CH_2CH_3)_3$], 1.20 [s, 9 H, $C(CH_3)_3$], 1.66-1.80 (m, 2 H, CH_2 -20), 1.84 (br. s, 1 H, OH), 1.91-1.99 (m, 1 H, CH-22), 3.72 (*virt.* tq, $^3J = 10.8, 6.0, 5.5$ Hz, 2 H, CH_2 -19), 3.93 (ddd, $^3J = 7.5, 4.9, 4.0$ Hz, 1 H, CH-21), 3.97 (dd, $^2J = 10.8$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, 1 H, CHH -23), 4.06 (dd, $^2J = 10.8$ Hz, $^3J = 5.8$ Hz, 1 H, CHH -23).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 5.2 [t, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 7.0 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 12.3 (q, CH_3 -44), 27.4 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 36.1 (t, CH_2 -20), 38.2 (d, CH -22), 39.0 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 60.5 (t, CH_2 -19), 66.2 (t, CH_2 -23), 71.8 (d, CH -21), 178.7 (s, COO).

HRMS (ESI): $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}$ [($\text{M}+\text{H}^+$)] ber.: 333.2456 gef.: 333.2456.

**(2*S*,3*S*)-2-Methyl-5-[(1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-yl)thio]-3-(triethylsilyloxy)pentylpivalat
(146)**



Eine auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung von 3.74 g Alkohol **145** (11.2 mmol, 1.00 Äq.) in 130 mL Tetrahydrofuran wurde mit 3.02 g 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol (16.9 mmol, 1.51 Äq.), 3.31 mL Azodicarbonsäuredi-*iso*-propylester (3.41 g, 16.9 mmol, 1.50 Äq.) und 4.42 g Triphenylphosphan (16.9 mmol, 1.50 Äq.) versetzt. Nach drei Stunden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Reaktion durch Zugabe von 150 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet und die wässrige Phase mit $3 \times 150\text{ mL}$ Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (500 mL SiO_2 , P/E = 10/1 \rightarrow 5/1) aufgereinigt und 5.04 g Thioether **146** (10.2 mmol, 91%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.75$ (P/E = 1/1) [UV, KMnO_4].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +10.0$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

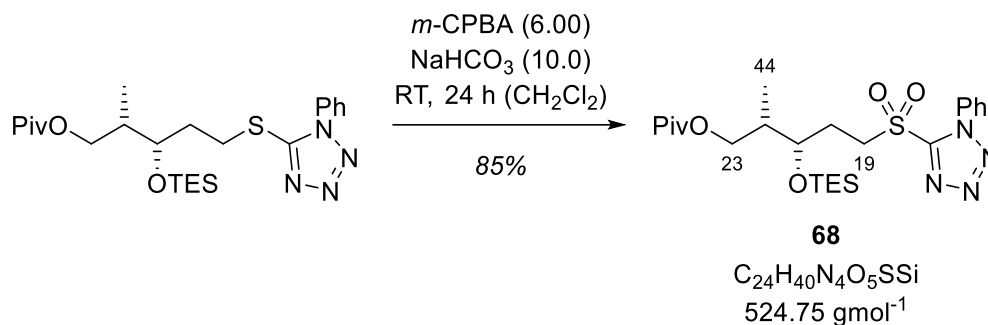
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2958 (vs) 2911 (s) 2877 (s) ($\nu_{\text{as,s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1728 (vs) ($\nu \text{C=O}$), 1501 (m) ($\nu \text{C-H}$), 1283 (s) 1156 (vs) ($\nu \text{C-O}$), 744 (vs).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.59 [q, ³J = 7.9 Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.91 (d, ³J = 7.9 Hz, 3 H, CH₃-44), 0.94 [t, ³J = 7.9 Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 1.17 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.90-1.98 (m, 2 H, CHH-20, CH-22), 2.04 (dddd, ²J = 14.0 Hz, ³J = 8.6, 6.6, 5.4 Hz, 1 H, CHH-20), 3.35-3.44 (m, 2 H, CH₂-19), 3.89 (ddd, ³J = 7.2, 5.4, 3.4 Hz, 1 H, CH-21), 3.97 (dd, ²J = 10.8 Hz, ³J = 6.6 Hz, 1 H, CHH-23), 4.06 (dd, ²J = 10.8 Hz, ³J = 6.4 Hz, 1 H, CHH-23), 7.51-7.59 (m, 5 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 5.3 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 7.1 [q, OSi(CH₂CH₃)₃], 11.6 (q, CH₃-44), 27.3 [q, C(CH₃)₃], 30.1 (t, CH₂-19), 33.5 (t, CH₂-20), 37.8 (d, CH-22), 38.9 [s, C(CH₃)₃], 66.0 (t, CH₂-23), 71.6 (d, CH-21), 124.0 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 130.2 (d, CH_{Ar}), 133.9 (s, C_{Ar}), 154.2 (s, OCNN), 178.7 (s, COO).

HRMS (ESI): C₂₄H₄₀N₄O₃SSi [(M+H⁺)] ber.: 493.2663 gef.: 493.2666.

(2*S*,3*S*)-2-Methyl-5-[(1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-yl)sulfonyl]-3-(triethylsilyloxy)pentylpivalat (68**)**



Zu einer Lösung von 36.5 g Thioether **146** (74.2 mmol, 1.00 Äq.) in 1.4 L Dichlormethan wurden 62.3 g Natriumhydrogencarbonat (742 mmol, 10.0 Äq.) und 99.7 g *meta*-Chlorperbenzoesäure (77 Gew.-%, 445 mmol, 6.00 Äq.) gegeben. Die Suspension wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von 145 mL Natriumsulfit-Lösung (1 M) beendet. Die wässrige Phase wurde mit 3 × 250 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 400 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und dekantiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (800 mL SiO₂, P/E = 10/1 → 3/1) aufgereinigt. Es wurden 33.0 g Sulfon **68** (62.9 mmol, 85%) als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.24$ (P/E = 5/1), 0.74 (CH₂Cl₂/THF = 80/1) [UV, KMnO₄].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +12.0$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

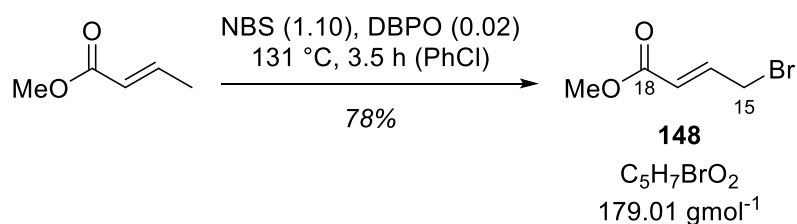
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2959 (vs) 2912 (s) 2878 (s) ($\nu_{\text{as,s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1728 (vs) ($\nu \text{C=O}$), 1346 (s) 1154 (vs) ($\nu \text{C-O}$), 770 (vs).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.62 [q, $^3J = 8.0$ Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.94-0.98 (m, 3 H, CH₃-44), 0.96 [t, $^3J = 8.0$ Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 1.19 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.93 (*virt. qd*, $^3J \approx ^3J = 6.5, 4.1$ Hz, 1 H, CH-22), 2.06-2.18 (m, 2 H, CH₂-20), 3.74 (ddd, $^2J = 14.4$ Hz, $^3J = 10.5, 5.4$ Hz, 1 H, CHH-19), 3.82 (ddd, $^2J = 14.4$ Hz, $^3J = 10.6, 5.7$ Hz, 1 H, CHH-19), 3.90 (dt, $^3J = 7.3, 4.6$ Hz, 1 H, CH-21), 3.98 (dd, $^2J = 11.0$ Hz, $^3J = 6.2$ Hz, 1 H, CHH-23), 4.05 (dd, $^2J = 11.0$ Hz, $^3J = 6.0$ Hz, 1 H, CHH-23), 7.59-7.64 (m, 3 H, CH_{Ar}), 7.69-7.71 (m, 2 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 5.2 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 7.1 [q, OSi(CH₂CH₃)₃], 12.1 (q, CH₃-44), 26.6 (t, CH₂-20), 27.3 [q, C(CH₃)₃], 38.1 (d, CH-22), 39.0 [s, C(CH₃)₃], 53.3 (t, CH₂-19), 65.5 (t, CH₂-23), 71.4 (d, CH-21), 125.1 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 131.6 (d, CH_{Ar}), 133.1 (s, C_{Ar}), 153.5 (s, OCNN), 178.5 (s, COO).

HRMS (ESI): C₂₄H₄₀N₄O₅SSi [(M+H⁺)] ber.: 525.2561 gef.: 525.2564.

(*E*)-4-Bromcrotonsäuremethylester (**148**)



Eine Lösung von 47.9 mL (*E*)-Crotonsäuremethylester (**47**) (45.0 g, 449 mmol, 1.00 Äq.) in 430 mL Chlorbenzol wurde mit 88.0 g *N*-Bromsuccinimid (494 mmol, 1.10 Äq.) versetzt. Die Suspension wurde auf 131 °C geheizt, wobei der Feststoff in Lösung ging. Es wurde innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 2.18 g Dibenzoylperoxid (8.99 mmol, 0.02 Äq.) zugegeben, wobei deutliche Gasentwicklung zu beobachten war. Die Lösung wurde für weitere drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur und

anschließend auf 0 °C gekühlt, über Celite filtriert und mit 200 mL Diethylether nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt im Vakuum destilliert (98 °C, 22 mbar). Es wurden 62.5 g Bromid **148** (349 mmol, 78%) als farbloses Öl erhalten.

Sdp.: 98 °C (22 mbar).

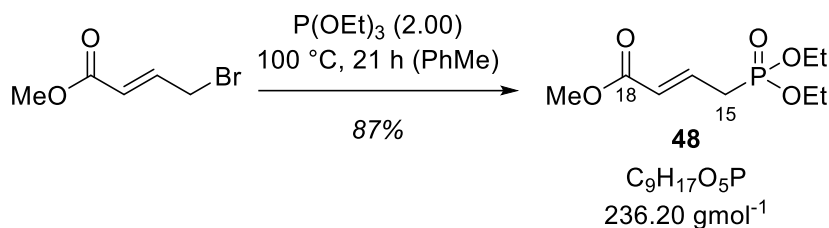
DC: $R_f = 0.48$ (P/E = 4/1) [UV, KMnO_4].

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 3.76 (s, 3 H, CH_3 -1), 4.01 (dd, $^3J = 7.4$, $^4J = 1.3$ Hz, 2 H, CH_2 -15), 6.03 (dt, $^3J = 15.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H, CH-17), 7.01 (dt, $^3J = 15.3$, 7.4 Hz, 1 H, CH-16).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 29.2 (t, CH_2 -15), 52.0 (q, CH_3O), 124.4 (d, CH-17), 142.1 (d, CH-16), 166.1 (s, C-18).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[131]

(E)-4-(Diethoxyphosphoryl)but-2-ensäuremethylester (**48**)



Eine Lösung von 35.6 g Bromid **148** (199 mmol, 1.00 Äq.) und 68.2 mL Triethylphosphit (398 mmol, 2.00 Äq.) in 356 mL Toluol wurde für 21 Stunden auf 100 °C unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (900 mL SiO_2 , P/EA = 4/1 \rightarrow 0/1) aufgereinigt. Es wurden 41.1 g Phosphonat **48** (174 mmol, 87%) als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.29$ (EtOAc) [UV, KMnO_4].

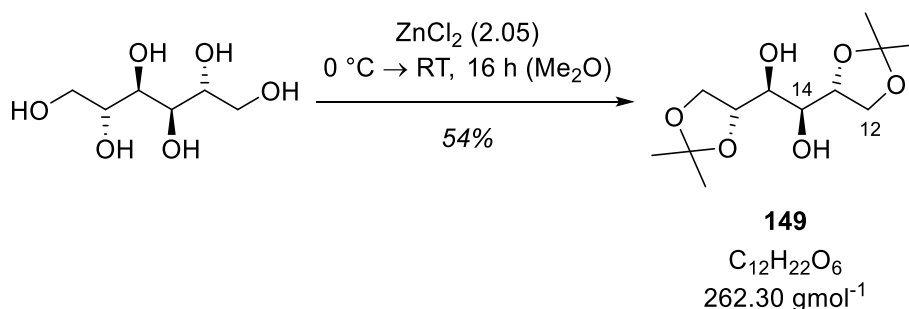
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.30 [t, $^3J = 7.1$ Hz, 6 H, $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$], 2.72 (ddd, $^2J = 22.8$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2 H, CH_2 -15), 3.71 (s, 3 H, CH_3 -1), 4.05-

4.14 [m, 4 H, P(OCH₂CH₃)₂], 5.94 (*virt.* dd, $J = 15.3, 4.6$ Hz, 1 H, CH-17), 6.86 (dt, $^3J = 15.4, 7.7$ Hz, 1 H, CH-16).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 16.5 [dq, $^3J_{C-P} = 5.8$ Hz, P(OCH₂CH₃)₂], 30.8 (dt, $^1J_{C-P} = 138.7$ Hz, CH₂-15), 51.7 (q, CH₃O), 62.4 [dt, $^2J_{C-P} = 6.6$ Hz, P(OCH₂CH₃)₂], 125.5 (dd, $^3J_{C-P} = 13.6$ Hz, CH-17), 137.9 (dd, $^2J_{C-P} = 11.1$ Hz, CH-16), 166.2 (d, $^4J_{C-P} = 2.8$ Hz, C-18).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[132]

1,2:5,6-Di-*O*-*iso*-propyliden-D-mannitol (**149**)



240 mL Aceton wurden auf 0 °C gekühlt, mit 35.3 g Zinkchlorid (259 mmol, 2.05 Äq.) versetzt und das Gemisch für 30 Minuten gerührt. Anschließend wurden 23.0 g D-Mannitol (**49**) (126 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer Lösung von 35 g Kaliumcarbonat in 35 mL Wasser beendet und für 15 Minuten stark gerührt. Die Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen mit 50 mL Dichlormethan nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit Ammoniak-Lösung (25%) auf pH-Wert 7-8 gebracht, über Celite filtriert und der Filterkuchen mit 50 mL Dichlormethan nachgewaschen. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde mit 50 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und dekantiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt aus *n*-Hexan/Ethylacetat = 10/1 umkristallisiert. Es wurden 17.9 g Diol **149** (68.1 mmol, 54%) erhalten.

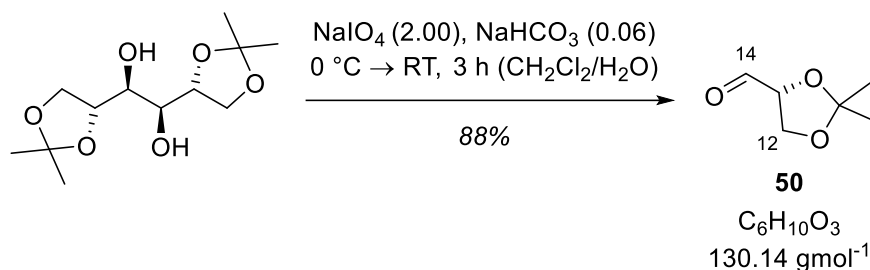
Smp.: 120 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.38 (s, 6 H, CH₃), 1.44 (s, 6 H, CH₃), 2.66 (d, ³J = 6.6 Hz, 2 H, OH), 3.77 (*virt.* t, *J* = 6.3 Hz, 2 H, CH-14), 4.00 (dd, ²J = 8.6 Hz, ³J = 5.6 Hz, 2 H, CHH-12), 4.14 (dd, ²J = 8.6 Hz, ³J = 6.3 Hz, 2 H, CHH-12), 4.20 (*virt.* q, *J* = 6.2 Hz, 2 H, CH-13).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 25.3 (q, CH₃), 26.9 (q, CH₃), 66.9 (t, CH₂-12), 71.4 (d, CH-14), 76.4 (d, CH-13), 109.5 (s, OCO).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[133]

(R)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-carbaldehyd (50)



Eine stark gerührte Mischung aus 25.0 g 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden-D-mannitol (**149**) (95.3 mmol, 1.00 Äq.) in 225 mL Dichlormethan und 10.0 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde bei 0 °C mit 40.8 g Natriumperiodat (191 mmol, 2.00 Äq.) in drei Portionen im Abstand von jeweils zehn Minuten versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 2.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend über Celite filtriert und mit Dichlormethan nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und 21.8 g Aldehyd **50** (168 mmol, 88%) wurden als farbloses Öl erhalten.

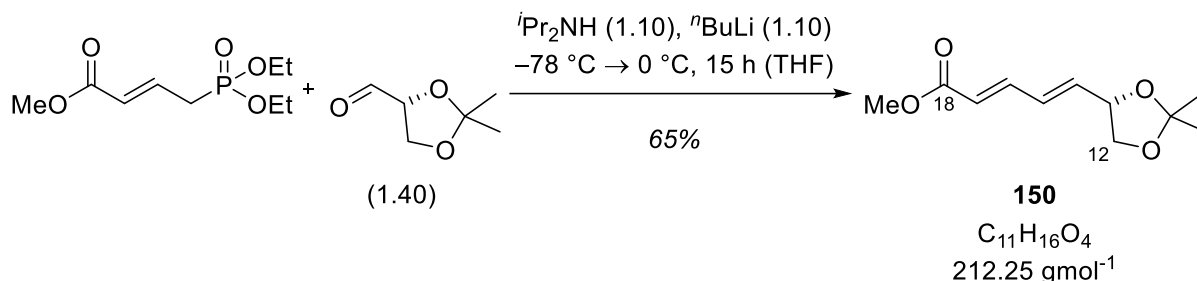
DC: $R_f = 0.14$ (P/E = 4/1) [UV, KMnO₄].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.42 (s, 3 H, CH₃), 1.49 (s, 3 H, CH₃), 4.10 (dd, ²J = 8.9 Hz, ³J = 4.7 Hz, 1 H, CHH-12), 4.17 (dd, ²J = 8.9 Hz, ³J = 7.5 Hz, 1 H, CHH-12), 4.38 (ddd, ³J = 7.5, 4.7, 1.9 Hz, 1 H, CH-13), 9.72 (d, ³J = 1.9 Hz, 1 H, CH-14).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 25.3 (q, CH₃), 26.4 (q, CH₃), 65.7 (t, CH₂-12), 80.0 (d, CH-13), 111.4 (s, OCO), 201.9 (d, CH-14).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[134]

(2*E*,4*E*)-5-[(*S*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]penta-2,4-diensäuremethylester (150**)**



Eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 18.8 mL Di-*iso*-propylamin (13.6 g, 134 mmol, 1.10 Äq.) in 540 mL Tetrahydrofuran wurde tropfenweise mit 53.6 mL einer Lösung von *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 134 mmol, 1.10 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 Minuten bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Eine Lösung von 28.8 g Phosphonat **48** (122 mmol, 1.00 Äq.) in 20 mL Tetrahydrofuran wurde innerhalb von zehn Minuten zugetropft und für weitere 20 Minuten gerührt. Daraufhin wurde eine Lösung von 22.2 g Aldehyd **50** (170 mmol, 1.40 Äq.) in 20 mL Tetrahydrofuran zugegeben und das Reaktionsgemisch über 15 Stunden auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 250 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet und die wässrige Phase mit $3 \times 200\text{ mL}$ Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (600 mL SiO_2 , P/E = 10/1 \rightarrow 5/1) aufgereinigt. Es wurden 16.8 g Ester **150** (79.0 mmol, 65%) als farbloses Öl erhalten.

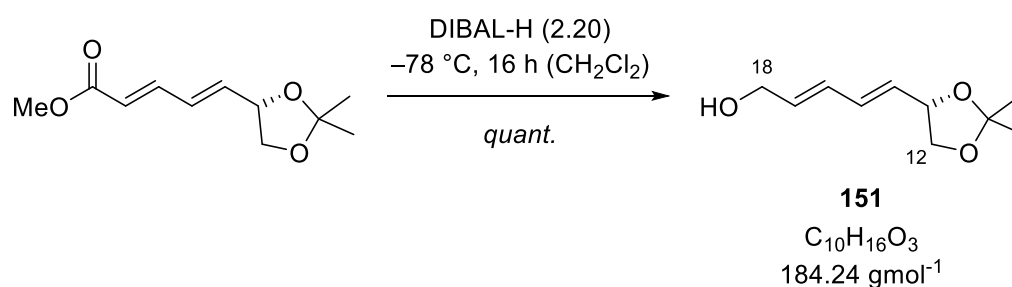
DC: $R_f = 0.66$ (P/E = 1/1) [UV, KMnO_4].

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.40 (s, 3 H, CCH_3), 1.44 (s, 3 H, CCH_3), 3.63 (dd, $^2J = 8.2\text{ Hz}$, $^3J = 7.4\text{ Hz}$, 1 H, CHH-12), 3.75 (s, 3 H, OCH_3), 4.14 (dd, $^2J = 8.2\text{ Hz}$, $^3J = 6.4\text{ Hz}$, 1 H, CHH-12), 4.58-4.63 (m, 1 H, CH-13), 5.91 (d, $^3J = 15.4\text{ Hz}$, 1 H, CH-17), 6.06 (*virt.* ddt, $J = 15.3, 6.9, 0.8\text{ Hz}$, 1 H, CH-14), 6.42 (*virt.* ddt, $J = 15.2, 11.1, 0.9\text{ Hz}$, 1 H, CH-15), 7.27 (ddd, $^3J = 15.4, 11.0\text{ Hz}$, $^4J = 0.7\text{ Hz}$, 1 H, CH-16).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 26.0 (q, CCH_3), 26.7 (q, CCH_3), 51.8 (q, OCH_3), 69.4 (t, CH_2 -12), 76.1 (d, CH-13), 110.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 122.2 (d, CH-17), 130.1 (d, CH-15), 139.2 (d, CH-14), 143.5 (d, CH-16), 167.3 (s, C-18).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[135]

(2E,4E)-5-[(S)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]penta-2,4-dien-1-ol (151**)**



Eine auf -78 °C gekühlte Lösung von 14.4 g Ester **150** (68.0 mmol, 1.00 Äq.) in 141 mL Dichlormethan wurde innerhalb von zehn Minuten mit 150 mL einer Lösung von Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (1.0 M in Dichlormethan, 150 mmol, 2.20 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von 400 mL Kaliumnatriumtartrat-Lösung beendet. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurden weitere 200 mL Wasser zugegeben und die wässrige Phase wurde mit 3×200 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 12.5 g Ester **151** (68.0 mmol, *quant.*) als farbloses Öl erhalten.

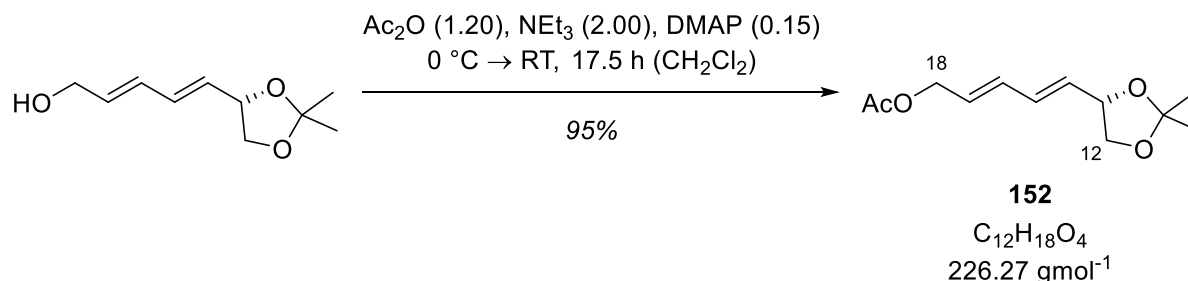
DC: $R_f = 0.32$ (P/E = 1/1) [UV, KMnO_4].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.39 (s, 3 H, CCH_3), 1.43 (s, 3 H, CCH_3), 3.59 (*virt.* t, $^2J \approx ^3J = 8.0$ Hz, 1 H, CHH -12), 4.09 (dd, $^2J = 8.1$ Hz, $^3J = 6.0$ Hz, 1 H, CHH -12), 4.19 (*virt.* t, $J = 5.4$ Hz, 2 H, CH_2 -18), 4.54 (ddd, $^3J = 8.0, 7.1, 6.0$ Hz, 1 H, CH-13), 5.65 (*virt.* dd, $^3J = 14.3, 7.5$ Hz, 1 H, CH-17), 5.87 (*virt.* dt, $J = 14.7, 5.8$ Hz, 1 H, CH-14), 6.22-6.35 (m, 2 H, CH-15, CH-16).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 26.0 (q, CCH_3), 26.8 (q, CCH_3), 63.3 (t, CH_2 -18), 69.6 (t, CH_2 -12), 76.1 (d, CH-13), 109.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 130.1 (d, CH-15), 130.6 (d, CH-14), 132.7 (d, CH-17), 133.5 (d, CH-16).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[136]

(2E,4E)-5-[(S)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]penta-2,4-dien-1-ylacetat (152**)**



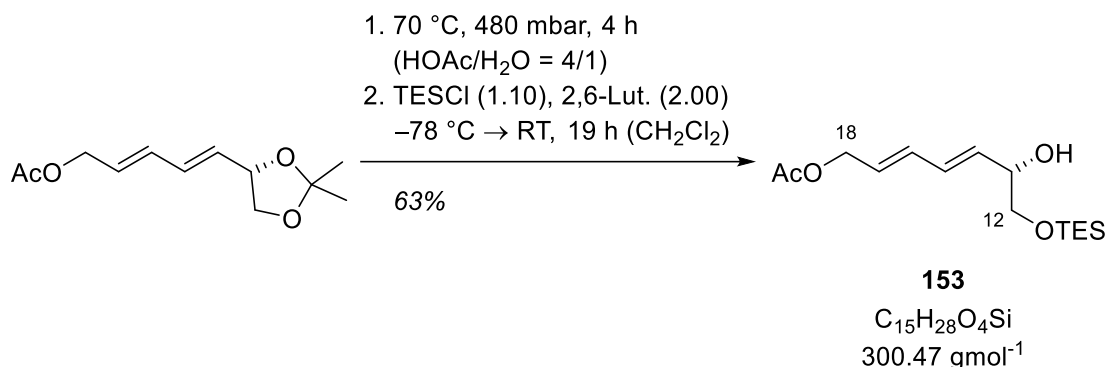
Eine auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung von 12.5 g Alkohol **151** (68.0 mmol, 1.00 Äq.) in 81 mL Dichlormethan wurde mit 18.8 mL Triethylamin (13.8 g, 136 mmol, 2.00 Äq.), 7.71 mL Essigsäureanhydrid (8.33 g, 81.6 mmol, 1.20 Äq.) und 1.25 g 4-(Dimethylamino)pyridin (10.2 mmol, 0.15 Äq.) versetzt. Nach 15 Minuten bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 160 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet und die wässrige Phase mit $3 \times 200\text{ mL}$ Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (400 mL SiO_2 , P/E = 2/1) aufgereinigt. Es wurden 14.6 g Ester **152** (64.6 mmol, 95%) als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.65$ (P/E = 1/1) [UV, KMnO_4].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.39 (s, 3 H, CCH_3), 1.43 (s, 3 H, CCH_3), 2.07 (s, 3 H, CH_3CO), 3.59 (*virt.* t, $^2J \approx ^3J = 7.9\text{ Hz}$, 1 H, CHH-12), 4.09 (dd, $^2J = 8.2\text{ Hz}$, $^3J = 6.2\text{ Hz}$, 1 H, CHH-12), 4.54 (*virt.* q, $^3J \approx ^3J = 7.2\text{ Hz}$, 1 H, CH-13), 4.59 (d, $J = 6.0\text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_2\text{-18}$), 5.67-5.72 (m, 1 H, CH-17), 5.75-5.82 (m, 1 H, CH-14), 6.24-6.33 (m, 2 H, CH-15 , CH-16).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 21.1 (q, CH_3CO), 26.0 (q, CCH_3), 26.8 (q, CCH_3), 64.6 (t, $\text{CH}_2\text{-18}$), 69.6 (t, $\text{CH}_2\text{-12}$), 76.7 (d, CH-13), 109.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 128.0 (d, CH-17), 131.9 (d, CH-15), 132.1 (d, CH-14), 133.0 (d, CH-16), 170.8 (s, CO).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[41b]

(S,2E,4E)-6-Hydroxy-7-(triethylsilyloxy)hepta-2,4-dien-1-ylacetat (153)

Eine Lösung von 14.6 g Acetat **152** (64.6 mmol, 1.00 Äq.) in 55.8 mL Essigsäure und 15.4 mL Wasser wurde am Rotationsverdampfer bei 480 mbar für vier Stunden auf 70 °C erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde vom verbliebenen Lösungsmittel durch Versetzen mit 150 mL Toluol und erneutes Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck befreit.

Das entstandene Diol **156** wurde bei -78 °C in 500 mL Dichlormethan gelöst und mit 14.9 mL 2,6-Lutidin (13.8 g, 129 mmol, 2.00 Äq.) und 11.9 mL Triethylsilylchlorid (10.7 g, 71.1 mmol, 1.10 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über 19 Stunden auf Raumtemperatur aufgetaut. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 400 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet und die wässrige Phase mit 3 × 300 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (600 mL SiO₂, P/E = 5/1 → 1/1) aufgereinigt. Es wurden 12.1 g Alkohol **153** (40.4 mmol, 63%) als farbloses Öl erhalten.

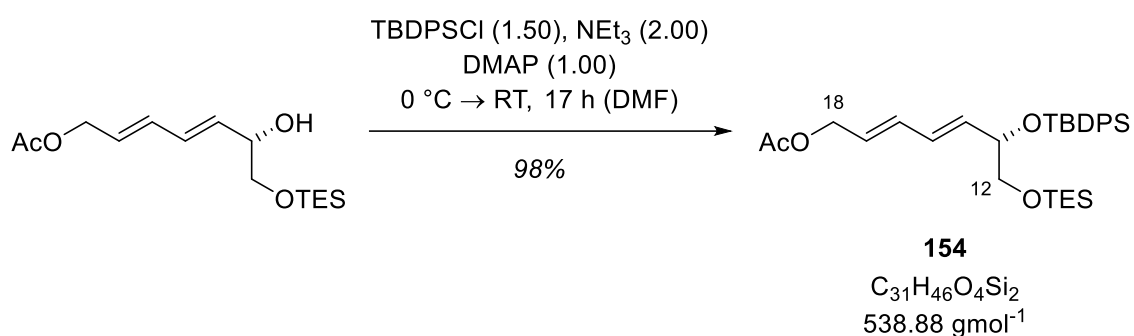
DC: $R_f = 0.20$ (P/E = 4/1) [UV, KMnO₄].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.61 [q, $^3J = 7.9$ Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.96 [t, $^3J = 7.9$ Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 2.06 (s, 3 H, CH₃CO), 2.66 (br. s, 1 H, OH), 3.42 (dd, $^2J = 10.0$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, CHH-12), 3.64 (dd, $^2J = 10.0$ Hz, $^3J = 3.7$ Hz, 1 H, CHH-12), 4.22 (*virt.* t, $J = 16.8$ Hz, 1 H, CH-13), 4.59 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 2 H, CH₂-18), 5.69 (dd, $^3J = 14.7$, 6.0 Hz, 1 H, CH-14), 5.76 (dt, $^3J = 14.6$, 6.4 Hz, 1 H, CH-17), 6.27 (dd, $^3J = 14.6$, 10.6 Hz, 1 H, CH-16), 6.33 (dd, $^3J = 14.7$, 10.6 Hz, 1 H, CH-15).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 4.5 [t, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 6.8 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 21.1 (q, CH_3CO), 64.7 (t, CH_2 -18), 66.8 (t, CH_2 -12), 72.5 (d, CH -13), 127.2 (d, CH -17), 130.7 (d, CH -15), 133.0 (d, CH -14), 133.7 (d, CH -16), 170.9 (s, CO).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[41b]

**(*S,2E,4E*)-6-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-7-(triethylsilyloxy)hepta-2,4-dien-1-ylacetat
(154)**



Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 15.7 g Alkohol **153** (52.4 mmol, 1.00 Äq.) in 120 mL *N,N*-Dimethylformamid wurde mit 20.4 mL *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid (21.6 g, 78.6 mmol, 1.50 Äq.), 14.5 mL Triethylamin (10.6 g, 105 mmol, 2.00 Äq.) und 6.40 g 4-(Dimethylamino)pyridin (52.4 mmol, 1.00 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe von 280 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet und die wässrige Phase mit 3 × 200 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (600 mL SiO_2 , P/E = 20/1) aufgereinigt. Es wurden 27.7 g Silylether **154** (51.4 mmol, 98%) als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.67$ (P/E = 4/1) [UV, KMnO_4].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.45 [q, $^3J = 7.9$ Hz, 6 H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.84 [t, $^3J = 7.9$ Hz, 9 H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.07 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -TBDPS], 2.07 (s, 3 H, CH_3CO), 3.38 (dd, $^2J = 9.8$ Hz, $^3J = 7.0$ Hz, 1 H, CHH -12), 3.51-3.54 (m, 1 H, CHH -12), 4.22 (*virt.* q, $J = 6.2$ Hz, 1 H, CH -13), 4.57 (*virt.* dd, $J = 6.5, 1.2$ Hz, 2 H, CH_2 -18), 5.62 (dd, $^3J = 15.1, 6.5$ Hz, 1 H, CH -14), 5.76 (dt, $^3J = 15.3, 5.9$ Hz, 1 H, CH -17), 6.06 (dd, $^3J = 15.3,$

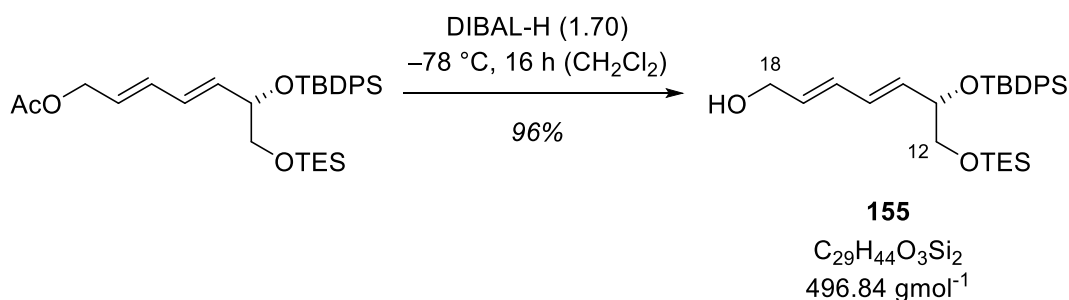
10.6 Hz, 1 H, CH-16), 6.20 (dd, $^3J = 15.1, 10.6$ Hz, 1 H, CH-15), 7.32-7.44 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.62-7.73 (m, 4 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 4.4 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 6.8 [q, OSi(CH₂CH₃)₃], 19.5 [s, C(CH₃)₃-TBDPS], 21.1 (q, CH₃CO), 27.2 [q, C(CH₃)₃-TBDPS], 64.9 (t, CH₂-18), 67.2 (t, CH₂-12), 74.3 (d, CH-13), 126.1 (d, CH-14), 127.6 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}*), 129.7 (d, CH_{Ar}*), 129.7 (d, CH_{Ar}*), 129.8 (d, CH-16*), 134.0 (s, C_{Ar}), 134.2 (d, CH-15), 134.3 (s, C_{Ar}), 135.7 (d, CH-17), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 170.9 (s, CO).

*Signale vertauschbar.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[41b]

(*S,2E,4E*)-6-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-7-(triethylsilyloxy)hepta-2,4-dien-1-ol (155)



Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 23.7 g Acetat **154** (44.0 mmol, 1.00 Äq.) in 600 mL Dichlormethan wurden 74.8 mL Di-*iso*-butylaluminiumhydrid-Lösung (1.0 M in Dichlormethan, 74.8 mmol, 1.70 Äq.) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden bei -78 °C gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von 500 mL Kaliumnatriumtartrat-Lösung beendet. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die wässrige Phase mit 200 mL Dichlormethan und 3×250 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (600 mL SiO₂, P/E = 9/1 \rightarrow 3/1) aufgereinigt. Es wurden 21.0 g Alkohol **155** (42.2 mmol, 96%) als farbloses Öl erhalten.

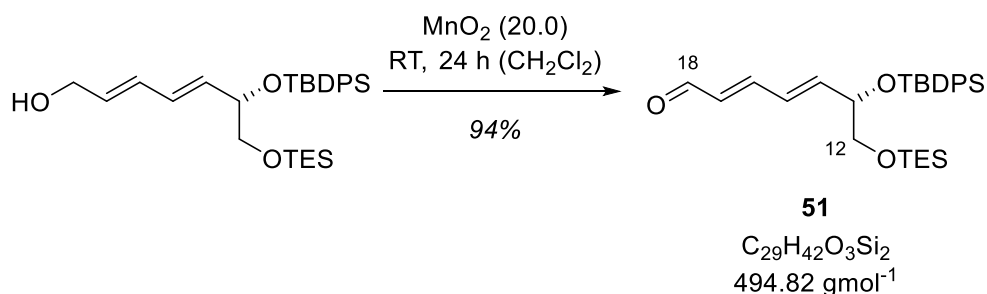
DC: $R_f = 0.59$ (P/E = 1/1) [UV, KMnO₄].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.46 [q, ³J = 8.0 Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.85 [t, ³J = 8.0 Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 1.07 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.26 (t, ³J = 5.9 Hz, 1 H, OH), 3.40 (dd, ²J = 9.8 Hz, ³J = 7.0 Hz, 1 H, CHH-12), 3.54 (dd, ²J = 9.8 Hz, ³J = 5.8 Hz, 1 H, CHH-12), 4.16 (*virt.* t, *J* = 5.5 Hz, 2 H, CH₂-18), 4.22 (*virt.* q, *J* = 6.2 Hz, 1 H, CH-13), 5.67-5.74 (m, 2 H, CH-14, CH-17), 6.05 (dd, ³J = 15.4, 10.5 Hz, 1 H, CH-16), 6.17 (dd, ³J = 15.2, 10.5 Hz, 1 H, CH-15), 7.32-7.43 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.63-7.65 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.68-7.70 (m, 2 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 4.4 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 6.8 [q, OSi(CH₂CH₃)₃], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃], 63.6 (t, CH₂-12), 67.3 (t, CH₂-18), 74.4 (d, CH-13), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 130.1 (d, CH-16), 131.3 (d, CH-15), 131.6 (d, CH-14), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 134.6 (d, CH-17), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[41b]

(*S*,*2E*,*4E*)-6-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-7-(triethylsilyloxy)hepta-2,4-dienal (51**)**



Zu einer Lösung von 6.10 g Alkohol **155** (12.3 mmol, 1.00 Äq.) in 140 mL Dichlormethan wurden 21.3 g Mangan(IV)-oxid (246 mmol, 20.0 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde durch Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 5.69 g Aldehyd **51** (11.5 mmol, 94%) als farbloses Öl erhalten.

DC: *R*_f = 0.60 (P/E = 4/1) [UV, KMnO₄].

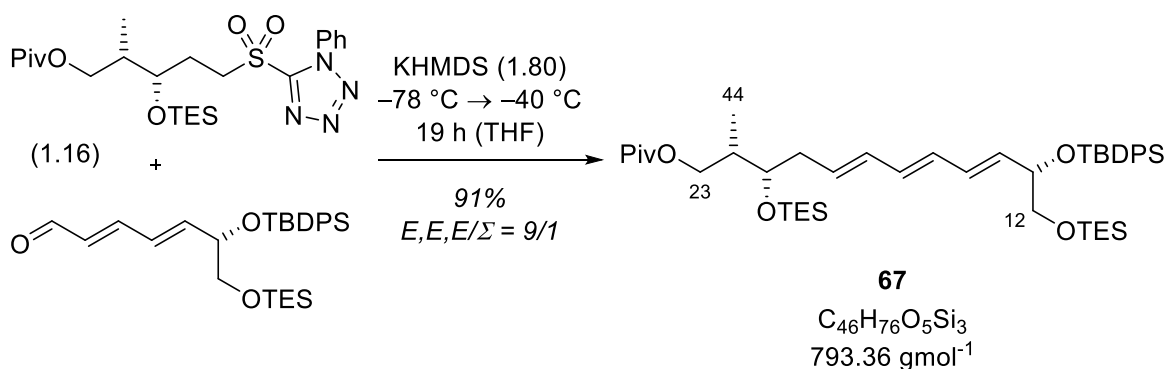
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.46 [q, ³J = 7.9 Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.85 [t, ³J = 7.9 Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 1.09 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.26 (t, ³J = 5.9 Hz, 1 H, OH), 3.43 (dd, ²J = 9.7 Hz, ³J = 7.5 Hz, 1 H, CHH-12), 3.58 (dd, ²J = 9.7 Hz, ³J = 5.6 Hz, 1 H, CHH-12),

CHH-12), 4.32 (*virt. dt*, $J = 7.3, 5.4$ Hz, 1 H, CH-13), 5.03 (dd, $^3J = 15.3, 8.0$ Hz, 1 H, CH-17), 6.27 (dd, $^3J = 15.4, 5.0$ Hz, 1 H, CH-14), 6.36 (dd, $^3J = 15.4, 10.3$ Hz, 1 H, CH-15), 7.02 (dd, $^3J = 15.3, 10.3$ Hz, 1 H, CH-16), 7.32-7.44 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.61-7.63 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.67-7.69 (m, 2 H, CH_{Ar}), 9.50 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, CH-18).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 4.4 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 6.8 [q, OSi(CH₂CH₃)₃], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃], 66.7 (t, CH₂-12), 73.9 (d, CH-13), 127.8 (d, CH_{Ar}), 128.3 (d, CH-15), 130.0 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH_{Ar}), 131.7 (d, CH-17), 133.6 (s, C_{Ar}), 133.8 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 145.7 (d, CH-14), 151.9 (d, CH-16), 194.0 (d, CH-18).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[41b]

(2*S*,3*S*,5*E*,7*E*,9*E*,11*S*)-11-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-2-methyl-3,12-bis(triethylsilyloxy)dodeca-5,7,9-trien-1-ylpivalat (67**)**



Eine Lösung von 3.57 g Sulfon **68** (6.80 mmol, 1.16 Äq.) in 100 mL Tetrahydrofuran wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und anschließend langsam mit 21.1 mL einer Lösung von Kaliumhexamethyldisilazid (0.5 M in Toluol, 10.6 mmol, 1.80 Äq.) versetzt. Nach 30 Minuten wurde das Bad auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und eine Lösung von 2.90 g Aldehyd **51** (5.86 mmol, 1.00 Äq.) in 30 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 19 Stunden gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von 150 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die wässrige Phase mit $3 \times 150\text{ mL}$ Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (150 mL SiO₂, P/E = 100/1) aufgereinigt.

Es wurden 4.23 g Trien **67** (5.33 mmol, 91%) als farbloses Öl erhalten. Das Produkt lag als Isomerengemisch von *E,E,E/Σ* (andere Isomere) \approx 9/1 vor. Das gewünschte *E,E,E*-Isomer konnte durch erneute Säulenchromatographie (300 mL SiO₂, P/CHCl₃ = 1/1) weiter aufgereinigt werden.

DC: $R_f = 0.85$ (P/E = 4/1) [UV, KMnO₄, CAM], 0.36 (P/CHCl₃ = 1/3) [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +37.0$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2956 (vs) 2935 (s) 2911 (s) 2877 (s) ($\nu_{\text{as,s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2859 (m), 1731 (vs) ($\nu \text{C=O}$), 1460 (m) ($\nu \text{C=C}$), 1112 (vs) ($\nu \text{C-O}$), 997 (vs).

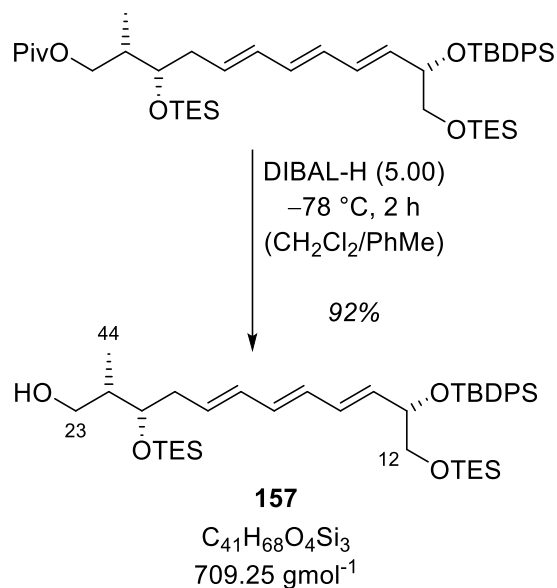
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.45 [q, $^3J = 8.0$ Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃-12], 0.58 [q, $^3J = 7.8$ Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃-21], 0.84 [t, $^3J = 8.0$ Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃-12], 0.89 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 3 H, CH₃-44), 0.95 [t, $^3J = 7.8$ Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃-21], 1.06 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.20 [s, 9 H, COC(CH₃)₃] 1.87 (*virt.* qd, $^3J \approx ^3J = 6.8$, 3.0 Hz, 1 H, CH-22), 2.23-2.33 (m, 2 H, CH₂-20), 3.40 (dd, $^2J = 9.8$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, 1 H, CHH-12), 3.54 (dd, $^2J = 9.8$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, 1 H, CHH-12), 3.79 (td, $^3J = 6.6$, 3.0 Hz, 1 H, CH-21), 3.93-4.00 (m, 2 H, CH₂-23), 4.21 (*virt.* q, $^3J \approx ^3J = 6.3$ Hz, 1 H, CH-13), 5.58 (dt, $^3J = 14.8$, 7.3 Hz, 1 H, CH-19), 5.67 (dd, $^3J = 14.7$, 6.6 Hz, 1 H, CH-14), 5.98-6.09 (m, 4 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18), 7.31-7.43 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.63-7.65 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.68-7.70 (m, 2 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 4.4 [t, OSi(CH₂CH₃)₃-12], 5.2 [t, OSi(CH₂CH₃)₃-21], 6.9 [q, OSi(CH₂CH₃)₃-12], 7.1 [q, OSi(CH₂CH₃)₃-21], 10.6 (q, CH₃-44), 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃], 27.4 [q, COC(CH₃)₃], 37.2 (d, CH-22), 38.6 (t, CH₂-20), 38.9 [s, COC(CH₃)₃], 66.7 (t, CH₂-23), 67.3 (t, CH₂-12), 72.2 (d, CH-21), 74.6 (d, CH-13), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 130.6 (d, CH-19), 131.1 (d, CH-15), 131.2 (d, CH-16*), 132.5 (d, CH-18), 132.8 (d, CH-17*), 133.8 (d, CH-14), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 178.6 (s, CO).

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₄₆H₇₆O₅Si₃ [(M+NH₄⁺) ber.: 810.5339 gef.: 810.5329
[(M+Na⁺) ber.: 815.4893 gef.: 815.4884.

(2*S*,3*S*,5*E*,7*E*,9*E*,11*S*)-11-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-2-methyl-3,12-bis(triethylsilyloxy)dodeca-5,7,9-trien-1-ol (157**)**



Eine Lösung von 1.38 g Trien **67** (1.73 mmol, 1.00 Äq.) in 58 mL Dichlormethan und 72 mL Toluol wurde bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von zehn Minuten mit einer Lösung von 8.67 mL Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (1.0 M in Dichlormethan, 8.67 mmol, 5.00 Äq.) versetzt. Nach zwei Stunden wurde die Reaktion durch Zugabe von 75 mL Kaliumnatriumtartrat-Lösung beendet. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde die wässrige Phase mit $3 \times 200 \text{ mL}$ Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (200 mL SiO_2 , P/E = 10/1 \rightarrow 5/1) aufgereinigt und 1.13 g Alkohol **157** (1.60 mmol, 92%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.31$ (P/E = 4/1) [UV, $KMnO_4$, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +18.0$ ($c = 1.0$, $CHCl_3$).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3435 (m, br.) (ν O–H), 2955 (vs) 2933 (vs) 2877 (s) 2858 (s) ($\nu_{as,s}$ C_{sp^3} –H), 1740 (m) 1693 (s) 1415 (s) (ν C=C), 1113 (vs) 998 (vs) (ν C–O).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ [ppm] = 0.46 [q, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 6 H, $OSi(CH_2CH_3)_3$ -12], 0.61 [q, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, 6 H, $OSi(CH_2CH_3)_3$ -21], 0.85 [t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 9 H, $OSi(CH_2CH_3)_3$ -12], 0.85 (d, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3 -44), 0.96 [t, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, 9 H, $OSi(CH_2CH_3)_3$ -21], 1.07 [s, 9 H,

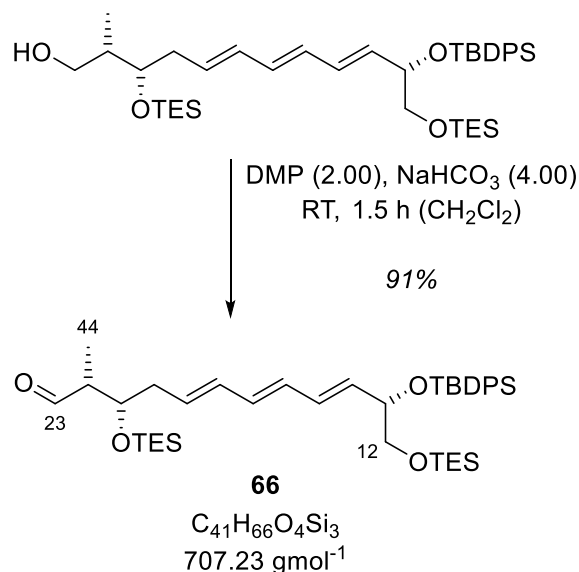
OSiC(CH₃)₃], 1.89-1.96 (m, 1 H, CH-22), 2.31 (*virt.* t, ³J ≈ ³J = 6.9 Hz, 2 H, CH₂-20), 2.51 (dd, ³J = 6.0, 4.3 Hz, 1 H, OH), 3.41 (dd, ²J = 9.8 Hz, ³J = 6.9 Hz, 1 H, CHH-12), 3.53-3.57 (m, 2 H, CHH-12, CHH-23), 3.68 (ddd, ²J = 10.6 Hz, ³J = 8.1, 4.3 Hz, 1 H, CHH-23), 3.86 (td, ³J = 6.5, 3.1 Hz, 1 H, CH-21), 4.21 (*virt.* q, ³J ≈ ³J = 6.4 Hz, 1 H, CH-13), 5.61 (dd, ³J = 14.9, 7.5 Hz, 1 H, CH-19), 5.67 (dd, ³J = 14.9, 6.4 Hz, 1 H, CH-14), 5.98-6.08 (m, 4 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18), 7.31-7.42 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.63-7.65 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.68-7.70 (m, 2 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 4.4 [t, OSi(CH₂CH₃)₃-12], 5.2 [t, OSi(CH₂CH₃)₃-21], 6.8 [q, OSi(CH₂CH₃)₃-12], 7.0 [q, OSi(CH₂CH₃)₃-21], 11.7 (q, CH₃-44), 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃], 37.0 (t, CH₂-20), 39.8 (d, CH-22), 66.3 (t, CH₂-23), 67.3 (t, CH₂-12), 74.7 (d, CH-13), 75.6 (d, CH-21), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 131.0 (d, CH-19), 131.1 (d, CH-15*), 131.3 (d, CH-16*), 132.4 (d, CH-17*), 132.9 (d, CH-18*), 133.8 (d, CH-14), 134.2 (s, C_{Ar}), 134.9 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}).

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₄₁H₆₈O₄Si₃ [(M+NH₄⁺)] ber.: 726.4764 gef.: 726.4762.

(2*S*,3*S*,5*E*,7*E*,9*E*,11*S*)-11-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-2-methyl-3,12-bis(triethylsilyloxy)dodeca-5,7,9-trien-1-al (66**)**



Zu einer Lösung von 2.45 g Alkohol **157** (3.45 mmol, 1.00 Äq.) in 100 mL Dichlormethan wurden 1.16 g Natriumhydrogencarbonat (13.8 mmol, 4.00 Äq.) und 2.93 g *Dess-Martin*-Periodinan (6.91 mmol, 2.00 Äq.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 100 mL Pentan zugegeben, die Suspension wurde über Celite[®] filtriert und mit 50 mL Pentan/Diethylether = 1/1 nachgewaschen. Die organische Phase wurde mit 2 × 40 mL Natriumhydrogencarbonat-/Natriumthiosulfat-Lösung = 1/1 gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 50 mL Pentan/Diethylether = 10/1 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (300 mL SiO₂, P/E = 30/1 → 15/1) aufgereinigt und 2.22 g Aldehyd **66** (3.14 mmol, 91%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.81$ (P/E = 4/1) [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +22.0$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2955 (vs) 2932 (vs) 2912 (s) 2876 (s) 2858 (s) ($\nu_{\text{as,s}} \text{ C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1729 (s) ($\nu \text{ C=O}$), 1428 (m) ($\nu \text{ C=C}$), 1106 (vs) 998 (vs) ($\nu \text{ C-O}$).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.45 [q, $^3J = 7.9$ Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃-12], 0.58 [q, $^3J = 7.8$ Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃-21], 0.85 [t, $^3J = 7.9$ Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃-12], 0.94 [t, $^3J = 7.8$ Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃-21], 1.07 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.09 (d, $^3J = 7.0$ Hz,

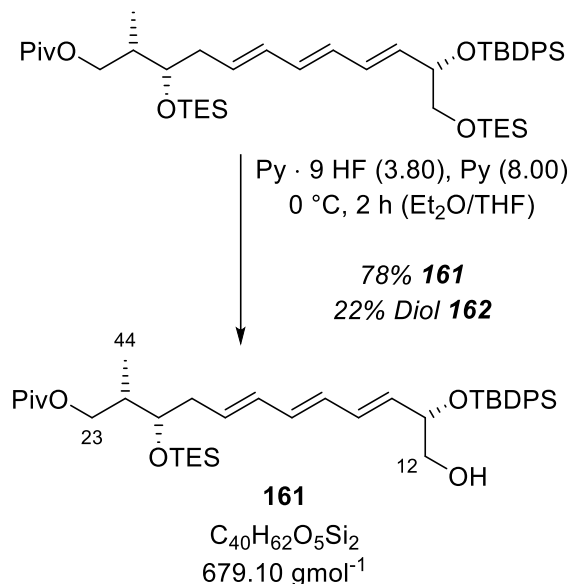
3 H, CH₃-44), 2.33 (*virt.* t, ${}^3J \approx {}^3J = 7.1$ Hz, 2 H, CH₂-20), 2.42-2.47 (m, 1 H, CH-22), 3.40 (dd, ${}^2J = 9.8$ Hz, ${}^3J = 6.9$ Hz, 1 H, CHH-12), 3.54 (dd, ${}^2J = 9.8$ Hz, ${}^3J = 5.8$ Hz, 1 H, CHH-12), 4.19-4.23 (m, 2 H, CH-13, CH-21), 5.58 (dd, ${}^3J = 15.1$, 7.5 Hz, 1 H, CH-19), 5.69 (dd, ${}^3J = 14.9$, 6.2 Hz, 1 H, CH-14), 5.99-6.06 (m, 3 H, CH-15, CH-16, CH-17), 6.07-6.13 (m, 1 H, CH-18), 7.31-7.43 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.63-7.65 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.68-7.70 (m, 2 H, CH_{Ar}), 9.74 (d, ${}^3J = 1.0$ Hz, 1 H, CH-23).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 4.4 [t, OSi(CH₂CH₃)₃-12], 5.2 [t, OSi(CH₂CH₃)₃-21], 6.8 [q, OSi(CH₂CH₃)₃-12], 7.0 [q, OSi(CH₂CH₃)₃-21], 7.7 (q, CH₃-44), 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃], 38.8 (t, CH₂-20), 51.3 (d, CH-22), 67.3 (t, CH₂-12), 71.9 (d, CH-21), 74.6 (d, CH-13), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 129.4 (d, CH-19), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 131.1 (d, CH-15*), 131.7 (d, CH-16*), 132.1 (d, CH-17*), 133.7 (d, CH-18), 134.2 (d, CH-14), 134.2 (s, C_{Ar}), 134.2 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 205.1 (d, CH-23).

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₄₁H₆₆O₄Si₃ [(M+H⁺)] ber.: 707.4342 gef.: 707.4340
 [(M+NH₄⁺)] ber.: 724.4607 gef.: 724.4604
 [(M+Na⁺)] ber.: 729.4161 gef.: 729.4157.

2.4. Synthese des C1-C23-Modellmacrolactons

(2*S*,3*S*,5*E*,7*E*,9*E*,11*S*)-11-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-12-hydroxy-2-methyl-3-(triethylsilyloxy)dodeca-5,7,9-trien-1-ylpivalat (161**)**

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 1.35 g Trien **67** (1.71 mmol, 1.00 Äq.) in 48 mL Diethylether und 48 mL Tetrahydrofuran wurden nacheinander 1.10 mL Pyridin (1.08 g, 13.7 mmol, 8.00 Äq.) und 1.53 mL HF/Pyridin (70%/30%, 1.68 g, 6.49 mmol, 3.80 Äq.) getropft. Nach zwei Stunden wurde die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von 150 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet, wobei starkes Schäumen auftrat. Die wässrige Phase wurde mit 5 × 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und diese wässrige Phase wurde erneut mit 50 mL Diethylether extrahiert. Alle vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (100 mL SiO₂, CyH/EA = 100/0 → 0/100) aufgereinigt und 901 mg Alkohol **161** (1.33 mmol, 78%) wurden als farbloses Öl erhalten. Des Weiteren wurden 216 mg Diol **162** (0.38 mmol, 22%) isoliert.

DC: $R_f = 0.23$ (P/E = 4/1) [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +64.0$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3471 (m, br.) (ν O–H), 2957 (s) 2933 (s) 2911 (s) 2876 (s) 2859 (s) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1730 (vs) (ν C=O), 1428 (s) (ν C=C), 1111 (vs) 996 (vs) (ν C–O).

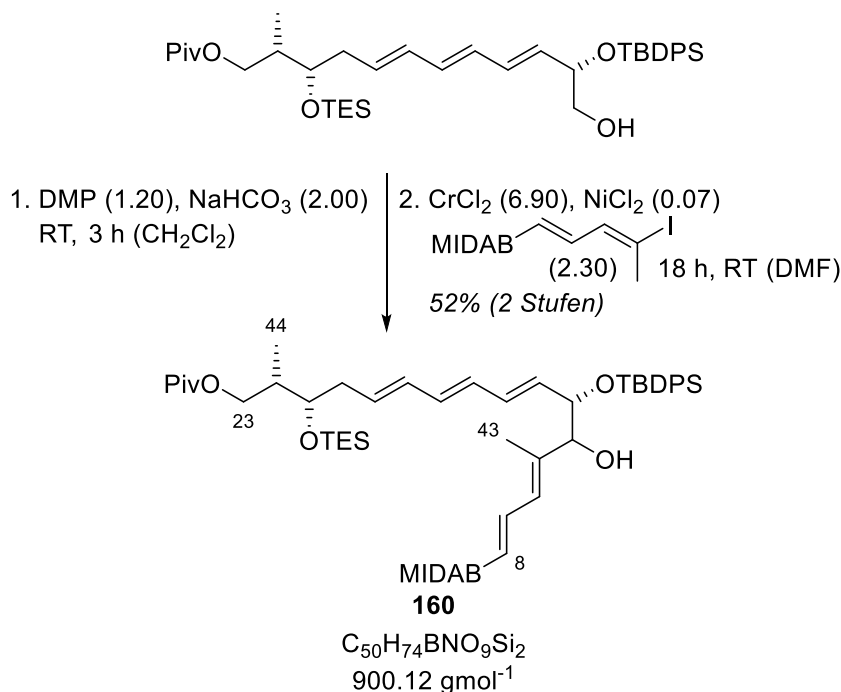
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.59 [q, ³J = 7.8 Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.89 (d, ³J = 6.9 Hz, 3 H, CH₃-44), 0.95 [t, ³J = 7.8 Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 1.08 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.20 [s, 9 H, COC(CH₃)₃] 1.80 (t, ³J = 6.6 Hz, 1 H, OH), 1.87 (*virt.* qd, ³J ≈ ³J = 6.8, 3.1 Hz, 1 H, CH-22), 2.24-2.33 (m, 2 H, CH₂-20), 3.47-3.50 (m, 2 H, CH₂-12), 3.79 (td, ³J = 6.6, 3.1 Hz, 1 H, CH-21), 3.93-4.00 (m, 2 H, CH₂-23), 4.28 (td, ³J = 6.3, 3.0 Hz, 1 H, CH-13), 5.56-5.62 (m, 2 H, CH-14, CH-19), 5.90-6.09 (m, 4 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18), 7.34-7.43 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.64-7.68 (m, 4 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 5.3 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 7.1 [q, OSi(CH₂CH₃)₃], 10.7 (q, CH₃-44), 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃], 27.4 [q, COC(CH₃)₃], 37.3 (d, CH-22), 38.6 (t, CH₂-20), 39.0 [s, COC(CH₃)₃], 66.7 (t, CH₂-23), 67.1 (t, CH₂-12), 72.2 (d, CH-21), 75.1 (d, CH-13), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.9 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH_{Ar}), 130.4 (d, CH-15*), 131.4 (d, CH-14[#]), 131.8 (d, CH-19[#]), 132.6 (d, CH-16*), 132.6 (d, CH-17*), 133.4 (d, CH-18*), 133.6 (s, C_{Ar}), 134.0 (s, C_{Ar}), 135.9 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 178.6 (s, CO).

*# Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₄₀H₆₂O₅Si₂ [(M+NH₄⁺)] ber.: 696.4474 gef.: 696.4469.

(2*S*,3*S*,5*E*,7*E*,9*E*,11*S*,13*E*,15*E*)-11-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-12-hydroxy-2,13-dimethyl-16-(6-methyl-4,8-dioxo-1,3,6,2-dioxazaborocan-2-yl)-3-(triethylsilyloxy)hexadeca-5,7,9,13,15-pentaen-1-ylpivalat (160**)**



Eine Lösung von 847 mg Alkohol **161** (1.25 mmol, 1.00 Äq.) in 56 mL Dichlormethan wurde mit 210 mg Natriumhydrogencarbonat (2.49 mmol, 2.00 Äq.) und 635 mg Dess-Martin-Periodinan (1.50 mmol, 1.20 Äq.) unter Lichtausschluss versetzt. Die Suspension wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 25 mL Cyclohexan zugegeben und die Suspension über Celite[®] filtriert. Das Filtrat wurde mit 100 mL Cyclohexan/Diethylether = 1/1 nachgewaschen und das Filtrat mit 2 × 25 mL Natriumhydrogencarbonat-/Natriumthiosulfat-Lösung gefolgt von 25 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Eine türkisfarbene Suspension von 1.06 g Chrom(II)-chlorid (8.61 mmol, 6.90 Äq.) und 11.2 mg Nickel(II)-chlorid (86.1 µmol, 0.07 Äq.) in 6 mL entgastem *N,N*-Dimethylformamid wurde mit einer Lösung des rohen Aldehyds **163** sowie 1.00 g Iodid **122** (2.87 mmol, 2.30 Äq.) in 6 mL entgastem *N,N*-Dimethylformamid versetzt. Das tiefgrüne Reaktionsgemisch wurde unter Lichtausschluss für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 25 mL Natriumchlorid-Lösung beendet und die wässrige Phase mit 3 × 25 mL Ethylacetat und 3 × 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen

wurden über Celite® filtriert und der Filterkuchen wurde mit 50 mL Ethylacetat nachgewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt. Verbleibendes *N,N*-Dimethylformamid wurde durch azeotrope Destillation mit 3 × 50 mL Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (120 mL SiO₂, Cy/EA = 1/0 → 0/1) aufgereinigt und 588 mg Boronat **160** (653 μmol, 52%) wurden als beigefarbener Schaum erhalten.

DC: $R_f = 0.47$ (E/MeCN = 4/1) [UV, KMnO₄, CAM].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3491 (w, br.) (ν O–H), 3241 (w, br.), 3073 (w) 3016 (w) (ν C_{Ar}–H), 2958 (m) 2936 (m) 2912 (m) 2877 (m) 2860 (w) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1769 (vs) 1711 (vs) (ν C=O), 1292 (s) 1177 (vs) 999 (vs) (ν C–O).

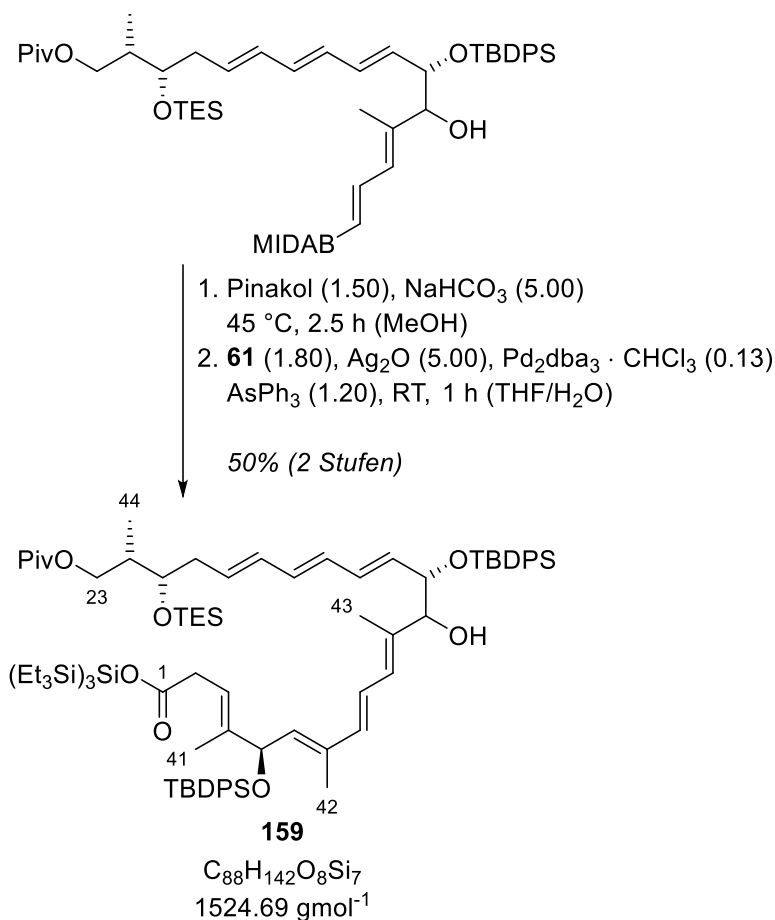
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.55-0.62 [m, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.86-0.90 (m, 3 H, CH₃-44), 0.93-0.97 [m, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 1.04 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃], 1.06 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃], 1.18-1.20 [m, 9 H, COC(CH₃)₃], 1.46 (s, 1.5 H, CH₃-43), 1.53 (s, 1.5 H, CH₃-43), 1.83-1.88 (m, 1 H, CH-22), 2.19-2.31 (m, 2 H, CH₂-20), 2.76 (s, 3 H, NCH₃), 3.63-3.68 [m, 2 H, N(CHH)₂], 3.79 (td, ³*J* = 6.5, 3.2 Hz, 1 H, CH-21), 3.85-3.89 [m, 2 H, N(CHH)₂], 3.91-3.99 (m, 3 H, CH-12, CH₂-23), 4.13-4.16 (m, 0.5 H, CH-13), 4.23 (*virt.* dd, *J* ≈ *J* = 7.0, 4.4 Hz, 0.5 H, CH-13), 5.47 (d, ³*J* = 17.2 Hz, 1 H, CH-8), 5.50-5.66 (m, 3 H, CH-14, CH-15*, CH-19), 5.86-6.12 (m, 4 H, CH-10, CH-16*, CH-17*, CH-18), 6.80 (ddd, ³*J* = 17.2, 10.8 Hz, ⁴*J* = 3.9 Hz, 1 H, CH-9), 7.31-7.47 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.59-7.67 (m, 4 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 5.2 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 7.1 [q, OSi(CH₂CH₃)₃], 10.6 (q, CH₃-44), 13.7 (q, 0.5C, CH₃-43), 14.0 (q, 0.5C, CH₃-43), 19.5 [s, 0.5C, OSiC(CH₃)₃], 19.6 [s, 0.5C, OSiC(CH₃)₃], 27.2 [q, 1.5C, OSiC(CH₃)₃], 27.2 [q, 1.5C, OSiC(CH₃)₃], 27.3 [q, COC(CH₃)₃], 37.1 (d, CH-22), 38.5 (t, 0.5C, CH₂-20), 38.5 (t, 0.5C, CH₂-20), 38.9 [s, COC(CH₃)₃], 46.8 (q, NCH₃), 61.5 [t, N(CH₂)₂], 66.7 (t, CH₂-23), 72.1 (d, CH-21), 75.8 (d, 0.5C, CH-13), 76.5 (d, 0.5C, CH-13), 78.9 (d, 0.5C, CH-12), 80.1 (d, 0.5C, CH-12), 125.9 (d, CH-8), 127.6-128.1 (9 Signale, CH-10, CH_{Ar}), 129.7-130.6 (9 Signale, CH-14*, CH-Ar), 131.4 (d, 0.5C, CH-19), 131.5 (d, 0.5C, CH-19), 132.5 (d, CH-15*), 133.1 (d, CH-16*), 133.3-133.6 (6 Signale, CH-17*, C_{Ar}), 134.9 (d, 0.5C, CH-18*), 135.4 (d, 0.5C, CH-18*), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 138.0 (s, 0.5C, C-11), 138.7 (s, 0.5C, C-11), 139.8 (d, 0.5C, CH-9), 139.9 (d, 0.5C, CH-9), 167.6 [s, B(OCO)₂], 178.7 [s, COC(CH₃)₃]

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): $C_{50}H_{74}BNO_9Si_2$ $[(M+NH_4^+)]$ ber.: 917.5333 gef.: 917.5336
 $[(M+Na^+)]$ ber.: 922.4887 gef.: 922.4887.

Supersilylester 159



Eine Lösung von 242 mg Boronat **160** (269 μ mol, 1.00 Äq.) in 2.6 mL Methanol wurde unter Lichtausschluss mit 113 mg Natriumhydrogencarbonat (1.34 mmol, 5.00 Äq.) und 47.7 mg Pinakol (403 μ mol, 1.50 Äq.) versetzt und die Suspension für 2.5 Stunden bei 45 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 3 mL Aceton verdünnt, über Celite[®] filtriert und der Filterkuchen mit 10 mL Aceton nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Verbleibendes Lösungsmittel wurde durch azeotrope Destillation mit 10 mL Toluol entfernt. Der Rückstand wurde in 2.6 mL Toluol gelöst, mit 113 mg Natriumhydrogencarbonat (1.34 mmol, 5.00 Äq.) und 149 mg gepulvertem Calciumchlorid (1.34 mmol, 5.00 Äq.) versetzt und diese Suspension für eine Stunde bei Raumtemperatur

gerührt. Die Suspension wurde anschließend über Celite® filtriert und der Filterkuchen mit 5 mL Toluol nachgewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt und das rohe Pinakolboronat als gelbes Öl erhalten.

Eine Lösung von 439 mg Vinyljodid **61** (484 μmol , 1.80 Äq.) in 12 mL entgastem Tetrahydrofuran und 1.7 mL entgastem Wasser wurde mit 36.9 mg Tris(dibenzylideneaceton)dipalladium(0)-Chloroformaddukt (35.6 μmol , 0.13 Äq.), 98.8 mg Triphenylarsan (323 μmol , 1.20 Äq.) und 312 mg Silber(I)-oxid (1.34 mmol, 5.00 Äq.) versetzt. Zu dieser Suspension wurde eine Lösung des rohen Pinakolboronats in 5 mL entgastem Tetrahydrofuran innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch für weitere 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension mit 15 mL Pentan verdünnt, über Celite® filtriert und der Filterkuchen mit 25 mL Pentan nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (80 mL SiO_2 , P/E = 30/1 \rightarrow 8/1) aufgereinigt. Es wurden 204 mg Supersilylester **159** (134 μmol , 50%) als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.58$ (P/E = 4/1) [UV, KMnO_4 , CAM].

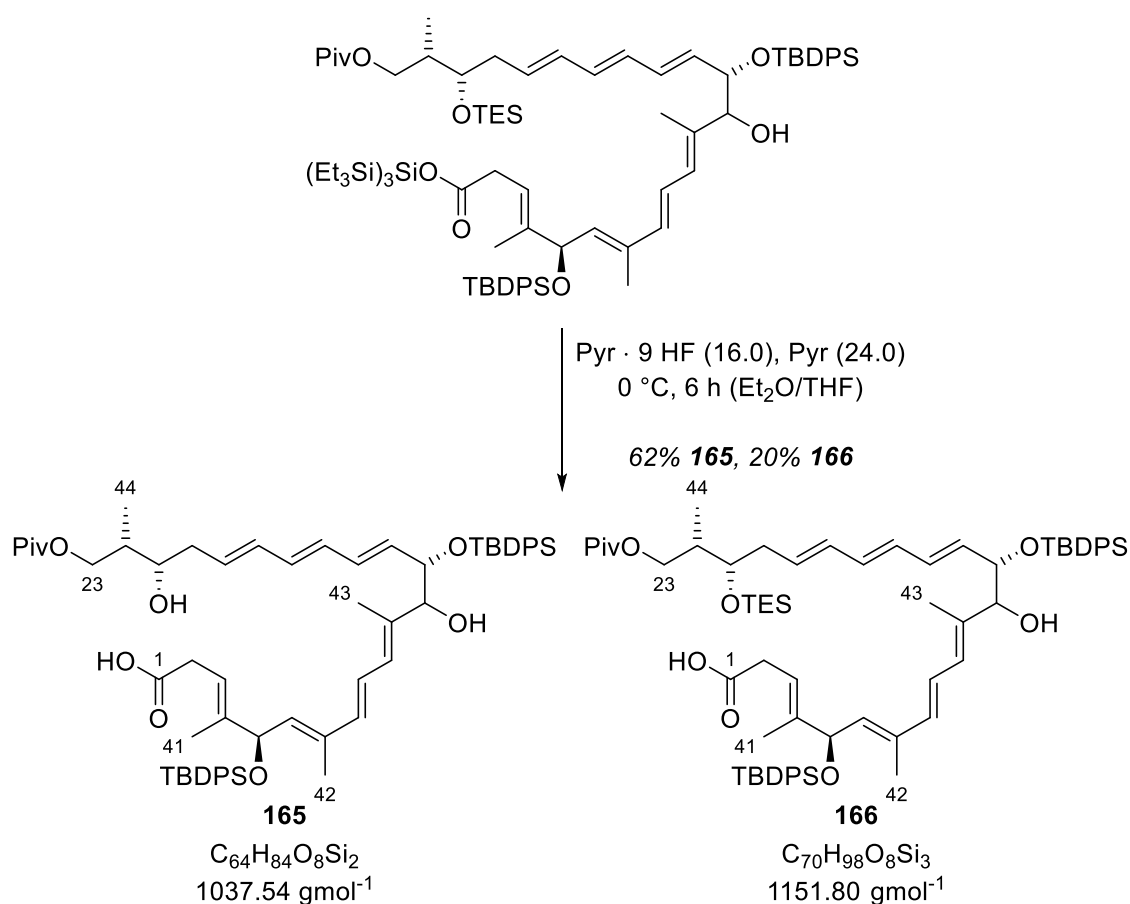
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3359 (m, br.) (v O–H), 2954 (s) 2927 (vs) 2874 (s) 2856 (s) ($\nu_{\text{as,s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{–H}$), 1735 (s) 1668 (vs) (v C=O), 1366 (m) (v C=C), 702 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.59 [q, $^3J = 7.8$ Hz, 6 H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.78 {q, $^3J = 7.8$ Hz, 18 H, $\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$ }, 0.90 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-44}$), 0.96 [t, $^3J = 7.8$ Hz, 9 H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.99 {t, $^3J = 7.8$ Hz, 27 H, $\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$ }, 1.04 [s, 4.5 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.06 [s, 4.5 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.08 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.20-1.21 [m, 9 H, $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$], 1.28 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-42}$), 1.46 (s, 1.5 H, $\text{CH}_3\text{-43}$), 1.55 (s, 4.5 H, $\text{CH}_3\text{-41}$, $\text{CH}_3\text{-43}$), 1.84-1.93 (m, 1 H, $\text{CH}\text{-22}$), 2.26-2.41 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-20}$), 2.92 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-2}$), 3.78-3.85 (m, 1 H, $\text{CH}\text{-21}$), 3.95-4.00 (m, 3 H, $\text{CH}\text{-12}$, $\text{CH}_2\text{-23}$), 4.22 (dd, $^3J = 7.1$, 4.4 Hz, 1 H, $\text{CH}\text{-13}$), 4.77 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H, $\text{CH}\text{-5}$), 5.47 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H, $\text{CH}\text{-6}$), 5.51-5.64 (m, 3 H, $\text{CH}\text{-3}$, $\text{CH}\text{-14}$, $\text{CH}\text{-19}$), 5.79-6.21 (m, 6 H, $\text{CH}\text{-8}$, $\text{CH}\text{-9}$, $\text{CH}\text{-15}$, $\text{CH}\text{-16}$, $\text{CH}\text{-17}$, $\text{CH}\text{-18}$), 5.99 (d, $^3J = 11.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}\text{-10}$), 7.28-7.44 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.58-7.68 (m, 8 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 5.2 {t, $\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$ }, 5.2 [t, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 7.1 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 8.7 {q, $\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$ }, 10.6 (q, $\text{CH}_3\text{-44}$), 12.6 (q, $\text{CH}_3\text{-41}$), 12.6 (q, $\text{CH}_3\text{-42}$), 13.5 (q, 0.5C, $\text{CH}_3\text{-43}$), 14.3 (q, 0.5C, $\text{CH}_3\text{-43}$), 19.5 [s, 0.5C,

OSiC(CH₃)₃], 19.5 [s, 0.5C, OSiC(CH₃)₃], 19.5 [s, 0.5C, OSiC(CH₃)₃], 19.6 [s, 0.5C, OSiC(CH₃)₃], 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃], 27.4 [q, COC(CH₃)₃], 35.2 (t, CH₂-2), 37.2 (d, 0.5C, CH-22), 37.3 (d, 0.5C, CH-22), 38.6 (t, 0.5C, CH₂-20), 38.6 (t, 0.5C, CH₂-20), 38.9 [s, COC(CH₃)₃], 66.7 (t, 0.5C, CH₂-23), 66.7 (t, 0.5C, CH₂-23), 72.2 (d, CH-21), 75.0 (d, CH-5), 76.3 (d, CH-13), 79.3 (d, CH-12), 117.3 (d, CH-3), 127.0 (d, CH-10), 127.4-127.8 (9 Signale, CH_{Ar}), 129.5-130.0 (8 Signale, CH-Ar), 130.3 (d, 0.5C, CH-14), 130.5 (d, 0.5C, CH-14), 131.3 (d, 0.5C, CH-19), 131.6 (d, 0.5C, CH-19), 133.3-134.3 (11 Signale, CH-6, CH-8, CH-9, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, C_{Ar}), 135.1 (s, C-11), 136.0-136.3 (5 Signale, CH_{Ar}), 137.3 (s, C-7), 139.4 (s, C-4), 173.6 (s, C-1), 178.6 [s, COC(CH₃)₃].

HRMS (ESI): C₈₈H₁₄₂O₈Si₇ [(M+Na⁺)] ber.: 1545.8982 gef.: 1545.8982.

Carbonsäure **165**

Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 172 mg Supersilylester **159** (113 µmol, 1.00 Äq.) in 3.2 mL Tetrahydrofuran und 3.2 mL Diethylether wurde mit 219 µL Pyridin (215 mg, 2.71 mmol, 24.0 Äq.) und 426 µL HF/Pyridin (70%/30%, 469 mg, 1.81 mmol, 16.0 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Lichtausschluss für sechs Stunden bei 0 °C gerührt und die Reaktion anschließend durch langsame Zugabe von 15 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit 25 mL Ethylacetat extrahiert und anschließend durch Zugabe von 35 mL Ammoniumchlorid-Lösung angesäuert. Die wässrige Phase wurde erneut mit 2 × 25 mL Ethylacetat extrahiert, alle vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (80 mL SiO₂, P/Aceton = 10/1 → 0/1) aufgereinigt. Es wurden 72.2 mg Carbonsäure **165** (69.6 µmol, 62%) als gelbliches Öl erhalten. Des Weiteren wurden 25.9 mg einfach TES-geschützte Carbonsäure **166** (22.5 µmol, 20%) als gelbliches Öl isoliert.

DC: $R_f = 0.67$ (P/Me₂CO = 2/1) [UV, KMnO₄, CAM].

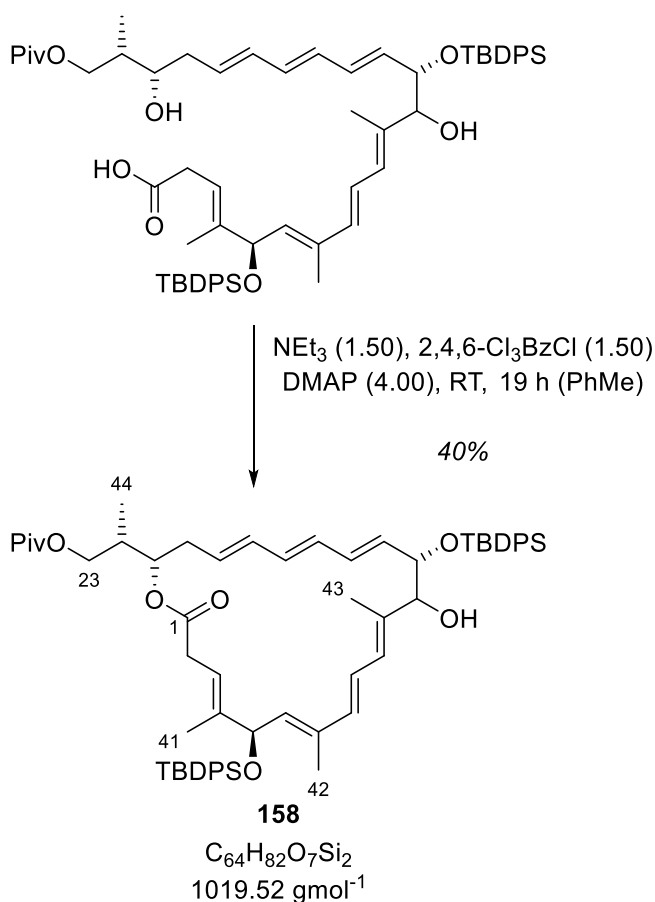
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3448 (m, br.) (ν O–H), 3072 (m) 3048 (m) (ν C_{Ar}–H), 2958 (s) 2929 (vs) 2859 (s) ($\nu_{\text{as,s}}$ C_{sp³}–H), 1727 (s) 1711 (s) (ν C=O), 1428 (m) (ν C=C), 1112 (vs) 998 (s) (ν C–O), 703 (vs).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.94 (d, ³J = 7.0 Hz, 3 H, CH₃-44), 1.04 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.07 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.20 [s, 9 H, COC(CH₃)₃], 1.31 (d, ⁴J = 1.2 Hz, 3 H, CH₃-42), 1.46 (d, ⁴J = 1.4 Hz, 3 H, CH₃-43), 1.58 (d, ⁴J = 1.4 Hz, 3 H, CH₃-41), 1.87-1.93 (m, 1 H, CH-22), 2.26-2.33 (m, 2 H, CH₂-20), 3.03 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H, CH₂-2), 3.63-3.68 (m, 1 H, CH-21), 3.93-3.97 (m, 2 H, CH-12, CHH-23), 4.17 (dd, ²J = 11.0 Hz, ³J = 7.3 Hz, 1 H, CHH-23), 4.22 (ddd, ³J = 7.1, 4.3 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1 H, CH-13), 4.78 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H, CH-5), 5.49 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H, CH-6), 5.53-5.55 (m, 1 H, CH-3), 5.58 (dd, ³J = 15.2, 7.1 Hz, 1 H, CH-14), 5.67 (dt, ³J = 14.8, 7.4 Hz, 1 H, CH-19), 5.91-5.96 (m, 1 H, CH-8*), 5.97-6.00 (m, 1 H, CH-10), 5.91-5.96 (m, 5 H, CH-9*, CH-15*, CH-16*, CH-17*, CH-18*), 7.26-7.44 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.60-7.68 (m, 8 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 10.5 (q, CH₃-44), 12.7 (q, CH₃-41), 12.7 (q, CH₃-42), 13.6 (q, 0.5C, CH₃-43), 14.3 (q, 0.5C, CH₃-43), 19.5 [s, 2 C, OSiC(CH₃)₃], 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃], 27.4 [q, COC(CH₃)₃], 33.1 (t, CH₂-2), 37.5 (d, CH-22), 38.2 (t, CH₂-20), 39.0 [s, COC(CH₃)₃], 66.8 (t, CH₂-23), 71.2 (d, CH-21), 75.0 (d, CH-5), 76.3 (d, CH-13), 79.3 (d, CH-12), 116.1 (d, CH-3), 123.6 (d, CH-8*), 126.9 (d, CH-10), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH_{Ar}), 130.7 (d, CH-14), 131.0 (d, CH-9*), 131.0 (d, CH-19), 132.9 (d, CH-15*), 133.2 (d, CH-16*), 133.4 (d, CH-17*), 133.4 (d, CH-18*), 133.7 (d, CH-6), 134.0 (s, C_{Ar}), 134.0 (s, C_{Ar}), 134.1 (s, C_{Ar}), 135.2 (s, C-11), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 137.1 (s, C-7), 140.5 (s, C-4), 176.8 (s, C-1), 179.0 [s, COC(CH₃)₃].

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₆₄H₈₄O₈Si₂ [(M+NH₄⁺)] ber.: 1054.6043 gef.: 1054.6040
 [(M+Na⁺)] ber.: 1059.5597 gef.: 1059.5594
 [(M+K⁺)] ber.: 1075.5337 gef.: 1075.5334.

Macrolacton **158**

Eine Lösung von 54.0 mg Carbonsäure **165** (52.0 μmol , 1.00 Äq.) in 17 mL Toluol wurde mit 10.8 μL Triethylamin (7.9 mg, 78.0 μmol , 1.50 Äq.) und 12.2 μL 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid (19.0 mg, 78.0 μmol , 1.50 Äq.) versetzt und die Lösung für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde diese Lösung innerhalb von 19 Stunden zu einer Lösung von 25.4 mg 4-(Dimethylamino)pyridin (208 μmol , 4.00 Äq.) in 35 mL Toluol getropft. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 50 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit $3 \times 50 \text{ mL}$ Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und dekantiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (20 mL SiO_2 , CyH/EA = 1/0 \rightarrow 1/1) aufgereinigt. Es wurden 21.3 mg Macrolacton **158** (20.9 μmol , 40%) als gelbes Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.51, 0.47$ (P/Me₂CO = 5/1) [UV, KMnO₄, CAM].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3515 (w, br.) (ν O–H), 3072 (w) 3049 (w) (ν C_{Ar}–H), 2958 (m) 2928 (s) 2856 (m) (ν_{as,s} C_{sp³}–H), 1818 (w), 1732 (s) (ν C=O), 1111 (vs) 995 (vs) (ν C–O).

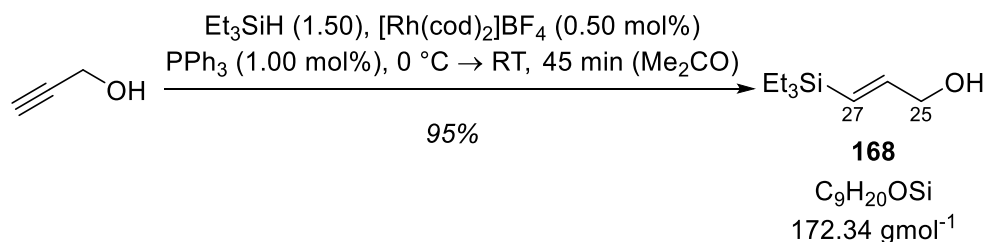
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.94 (*virt.* dd, *J* = 6.9, 1.6 Hz, 3 H, CH₃-44), 1.03 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃], 1.04 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃], 1.08 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃], 1.11 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃], 1.19 [s, 9 H, COC(CH₃)₃], 1.29 (d, ⁴*J* = 1.2 Hz, 3 H, CH₃-42), 1.46 (d, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1.5 H, CH₃-43), 1.48 (s, 1.5 H, CH₃-41), 1.51 (s, 1.5 H, CH₃-41), 1.54 (d, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1.5 H, CH₃-43), 1.97-2.04 (m, 1 H, CH-22), 2.24-2.31 (m, 2 H, CH₂-20), 2.92-3.05 (m, 2 H, CH₂-2), 3.89 (dd, ²*J* = 11.2 Hz, ³*J* = 5.9 Hz, 1 H, CHH-23), 3.95-3.98 (m, 1 H, CHH-23), 4.09 (d, ³*J* = 3.6 Hz, 1 H, CH-12), 4.17 (*virt.* td, *J* = 3.7, 1.7 Hz, 1 H, CH-13), 4.68-4.72 (m, 1 H, CH-5), 4.98 (td, ³*J* = 6.8, 2.5 Hz, 1 H, CH-21), 5.31-5.38 (m, 2 H, CH-6, CH-14), 5.39-5.63 (m, 2 H, CH-3, CH-19), 5.68-6.20 (m, 7 H, CH-8, CH-9, CH-10, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18), 7.32-7.44 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.59-7.72 (m, 8 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 12.7 (q, 0.5 C, CH₃-42), 12.8 (q, 0.5 C, CH₃-42), 13.2 (q, CH₃-44), 13.5 (q, 0.5C, CH₃-43), 13.6 (q, 0.5C, CH₃-43), 14.1 (q, 0.5 C, CH₃-41), 14.2 (q, 0.5 C, CH₃-41), 19.5 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃], 19.5 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃], 19.6 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃], 19.6 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃], 27.1 [q, 1.5 C, OSiC(CH₃)₃*], 27.1 [q, 1.5 C, OSiC(CH₃)₃*], 27.2 [q, 1.5 C, OSiC(CH₃)₃*], 27.2 [q, 1.5 C, OSiC(CH₃)₃*], 27.3 [q, COC(CH₃)₃*], 34.0 (t, CH₂-2), 35.1 (t, CH₂-20), 36.2 (d, CH-22), 39.0 [s, COC(CH₃)₃], 65.6 (t, CH₂-23), 73.7 (d, CH-5), 73.9 (d, CH-21), 76.1 (d, CH-13), 81.6 (d, CH-12), 115.8 (d, 0.5 C, CH-3), 116.0 (d, 0.5 C, CH-3), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 128.0 (d, CH_{Ar}), 128.6-135.8 (19 Signale, CH-6, CH-8, CH-9, CH-10, C-11, CH-14, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-19, 4 C_{Ar}, 4 CH_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 137.2 (s, C-7), 140.8 (s, 0.5 C, C-4), 140.8 (s, 0.5 C, C-4), 171.4 (s, 0.5 C, C-1), 171.6 (s, 0.5 C, C-1), 178.7 [s, COC(CH₃)₃].

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₆₄H₈₂O₇Si₂ [(M+NH₄⁺)] ber.: 1036.5937 gef.: 1036.5941
[(M+Na⁺)] ber.: 1041.5491 gef.: 1041.5495
[(M+K⁺)] ber.: 1057.5231 gef.: 1057.5227.

2.5. Optimierung der Synthese des C24-C40-Ketons

(E)-3-(Triethylsilyl)prop-2-en-1-ol (168)

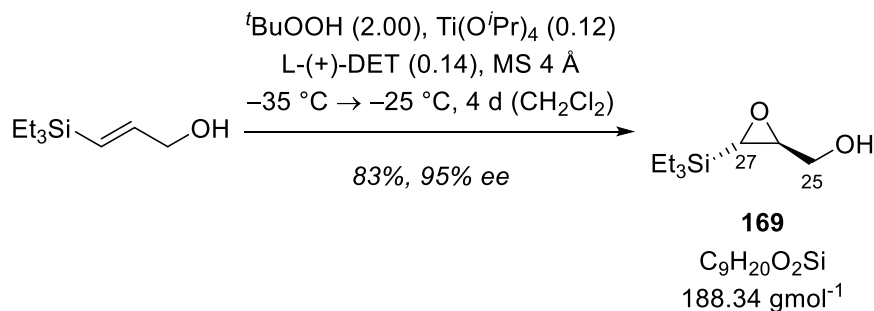
Zu einer Lösung von 304 mg Triphenylphosphan (1.16 mmol, 1.00 mol%) in 150 mL Aceton wurden 235 mg Bis(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-tetrafluoroborat (580 μmol , 0.50 mol%) gegeben. Die resultierende gelbe Lösung wurde anschließend mit 6.85 mL Propargylalkohol (6.50 g, 116 mmol, 1.00 Äq.) versetzt und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Daraufhin wurden 27.8 mL Triethylsilan (20.2 g, 174 mmol, 1.50 Äq.) zugegeben und das Eisbad wurde entfernt. Die trübe orangefarbene Lösung wurde für 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (600 mL SiO_2 , P/E = 15/1 \rightarrow 5/1) aufgereinigt und 19.0 g Alkohol **168** (110 mmol, 95%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.36$ (P/E = 3/1), $[\text{KMnO}_4]$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.58 [q, $^3J = 7.9$ Hz, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.94 [t, $^3J = 7.9$ Hz, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.47 (s, *br.*, 1 H, OH), 4.20 (dd, $^3J = 4.4$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-25}$), 5.85 (dt, $^3J = 19.0$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H, CH-27), 6.21 (dt, $^3J = 19.0$, 4.4 Hz, 1 H, CH-26).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 3.6 [t, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 7.5 [q, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 65.9 (t, $\text{CH}_2\text{-25}$), 125.9 (d, CH-27), 146.2 (d, CH-26).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[137]

(2*S*,3*S*)-3-(Hydroxymethyl)-2-(triethylsilyl)oxiran (169)

Zu einer Suspension von 4.40 g gepulvertem, ausgeheiztem Molsieb 4 Å in 310 mL Dichlormethan wurden 2.31 mL (+)-Diethyltartrat (2,79 g, 2.03 mmol, 14.0 mol%) gegeben und anschließend auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach fünf Minuten wurden 3.43 mL Titan(IV)-*iso*-propanolat (3.29 g, 11.6 mmol, 12.0 mol%) und 35.1 mL einer Lösung von *tert*-Butylhydroperoxid in Decan (5.5 M, 193 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben. Nach weiteren 1.5 Stunden wurde eine Lösung von 16.6 g Alkohol **168** (96.5 mmol, 1.00 Äq.) in 40 mL Dichlormethan zugetropft und das Reaktionsgemisch bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Temperatur wurde innerhalb von fünf Tagen schrittweise auf $-25\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 10.0 g (+)-Weinsäure und 32.5 g Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat in 100 mL Wasser beendet und für eine Stunde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, über Celite[®] filtriert und mit 100 mL Dichlormethan nachgewaschen. Die wässrige Phase wurde mit $3 \times 150\text{ mL}$ Dichlormethan extrahiert und das Volumen der vereinigten organischen Phasen unter vermindertem Druck auf 300 mL verringert. Daraufhin wurde die Lösung auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit einer auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Suspension von 25 g Natriumhydroxid in 100 mL Natriumchlorid-Lösung für eine Stunde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde die wässrige Phase mit 200 mL Pentan/Diethylether (1/1) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (800 mL SiO₂, P/E = 5/1 \rightarrow 1/1) aufgereinigt und 15.1 g Epoxid **169** (80.4 mmol, 83%) wurden als farbloses Öl erhalten.

Enantiomerenüberschuss: $ee = 95\%$.

DC: $R_f = 0.13$ (P/E = 3/1), [KMnO₄].

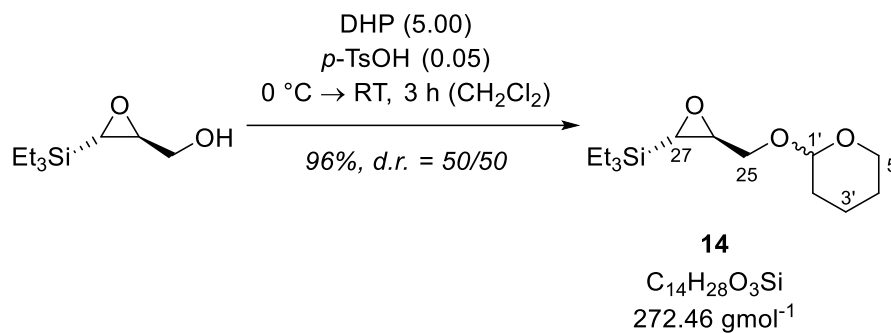
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.57-0.63 [m, 6 H, Si(CH₂CH₃)₃], 0.98 [t, ³*J* = 7.9 Hz, 9 H, Si(CH₂CH₃)₃], 1.73 (s, *br.*, 1 H, OH), 2.31 (d, ³*J* = 3.7 Hz, 1 H, CH-

27), 3.06 (ddd, $^3J = 4.5, 3.7, 2.4$ Hz, 1 H, CH-26), 3.58 (*virt.* td, $^2J = 12.2$ Hz, $^3J \approx ^3J = 5.4$ Hz, 1 H, CHH-25), 3.98 (ddd, $^2J = 12.2$ Hz, $^3J = 5.4, 2.4$ Hz, 1 H, CHH-25).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 2.0 [t, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 7.4 [q, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 46.7 (d, CH-27), 55.6 (d, CH-26), 63.6 (t, CH_2 -25).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[138]

(2*S*,3*S*)-3-({[(*S*)-Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl]oxy}methyl)-2-triethylsilyloxiran **und**
(2*S*,3*S*)-3-({[(*R*)-Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl]oxy}methyl)-2-triethylsilyloxiran (14**)**



Eine Lösung von 10.9 g Epoxid **169** (58.1 mmol, 1.00 Äq.) in 190 mL Dichlormethan wurde bei 0 °C mit 26.3 mL 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (24.4 g, 290 mmol, 5.00 Äq.) versetzt. Zur farblosen Lösung wurden bei 0 °C 552 mg *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (2.90 mmol, 5.00 mol%) gegeben und anschließend wurde die gelbe Lösung bei Raumtemperatur drei Stunden gerührt, wobei eine magenta Färbung eintritt. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und die Reaktion durch Zugabe von 200 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit 2 × 250 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und dekantiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (1000 mL SiO_2 , P/E = 30/1 → 5/1) aufgereinigt und 15.2 g THP-Ether **14** (55.8 mmol, 96%) wurden als farbloses Öl und als Diastereomerengemisch erhalten.

Diastereomerenverhältnis: d.r. [**14** (A)/*epi*-**14** (B)] \approx 50/50.

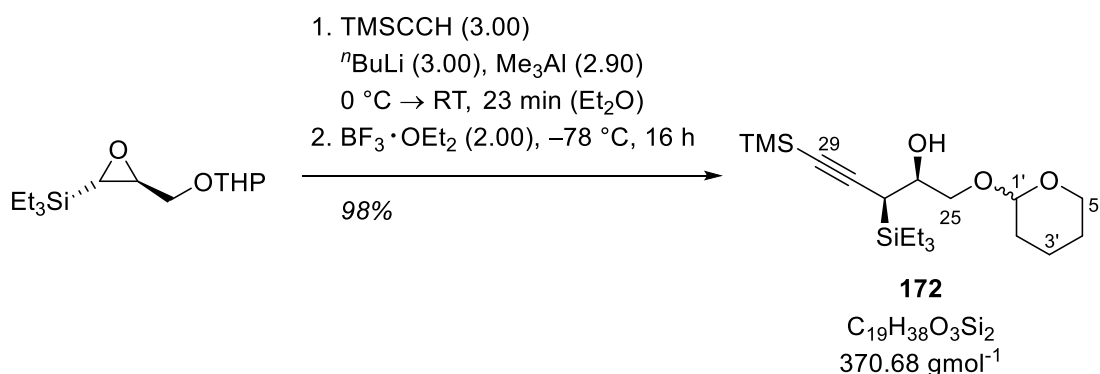
DC: $R_f = 0.64$ (P/E = 3/1), $[\text{KMnO}_4]$.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.53-0.65 [m, 6 H, Si(CH₂CH₃)₃], 0.95-0.99 [m, 9 H, Si(CH₂CH₃)₃], 1.49-1.66 (m, 4 H, CH₂-2'_A, CH₂-3'_A, CH₂-4'), 1.71-1.74 (m, 1 H, CH₂-2'_B), 1.81-1.88 (m, 1 H, CH₂-3'_B), 2.09 (d, ³J = 3.6 Hz, 0.5 H, CH-27_A), 2.19 (d, ³J = 3.7 Hz, 0.5 H, CH-27_B), 3.06-3.10 (m, 1 H, CH-26), 3.34 (dd, ²J = 11.5 Hz, ³J = 6.9 Hz, 0.5 H, CHH-25_A), 3.48-3.53 (m, 1 H, CH₂-5'_A), 3.65 (dd, ²J = 11.5 Hz, ³J = 5.7 Hz, 0.5 H, CHH-25_B), 3.72 (dd, ²J = 11.5 Hz, ³J = 3.2 Hz, 0.5 H, CHH-25_B), 3.84-3.90 (m, 1 H, CH₂-5'_B), 3.99 (dd, ²J = 11.5 Hz, ³J = 2.7 Hz, 0.5 H, CHH-25_A), 4.66-4.69 (m, 1 H, CH-1').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 2.0 [t, Si(CH₂CH₃)₃], 7.4 [q, Si(CH₂CH₃)_{3-A}], 7.4 [q, Si(CH₂CH₃)_{3-B}], 19.2 (t, CH₂-3'_A), 19.6 (t, CH₂-3'_B), 25.6 (t, CH₂-4'_A), 25.6 (t, CH₂-4'_A), 30.6 (t, CH₂-2'_A), 30.7 (t, CH₂-2'_B), 46.6 (d, CH-27_A), 47.0 (d, CH-27_B), 54.0 (d, CH-26_A), 54.4 (d, CH-26_B), 61.9 (t, CH₂-5'_A), 62.5 (t, CH₂-5'_B), 69.5 (t, CH₂-25_A), 70.6 (t, CH₂-25_B), 98.7 (d, CH-1'_A), 99.0 (d, CH-1'_B).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[40]

(2*S*,3*S*)-1-{{(*S*)-Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl}oxy}-3-(triethylsilyl)-5-(trimethylsilyl)pent-4-in-2-ol und (2*S*,3*S*)-1-{{(*R*)-Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl}oxy}-3-(triethylsilyl)-5-(trimethylsilyl)pent-4-in-2-ol (172)



Zu einer Lösung von 16.6 mL Trimethylsilylacetylen (11.5 g, 117 mmol, 3.00 Äq.) in 200 mL Diethylether wurden bei 0 °C 46.7 mL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (2.5 M, 117 mmol, 3.00 Äq.) und 56.4 mL einer Lösung von Trimethylaluminium in Hexan (2.0 M, 113 mmol, 2.90 Äq.) gegeben. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und nach 15 Minuten wurden 10.6 g THP-Ether **14/epi-14** (38.9 mmol, 1.00 Äq.) in 50 mL Diethylether innerhalb von acht Minuten zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf -78 °C gekühlt,

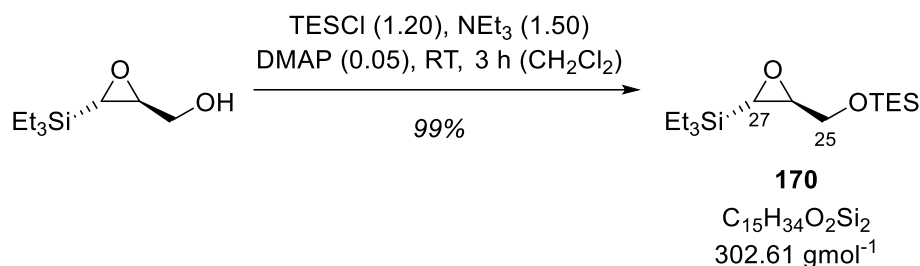
9.60 mL Bortrifluorid-Diethyletherat (11.0 g, 77.8 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben und bei dieser Temperatur für 16 Stunden gerührt. Daraufhin wurden 200 mL Methanol zugegeben und anschließend wurde für 1.5 Stunden bei 0 °C gerührt. Dann wurden 400 mL pH10-Puffer zugegeben und es wurde für eine weitere Stunde bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die wässrige Phase mit 3 × 250 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (400 mL SiO₂, P/E = 9/1 → 5/1) aufgereinigt und 14.1 g TMS-Alkin **172** (38.0 mmol, 98%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.41$ (P/E = 5/1), [KMnO₄].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.10 [s, 4.5 H, Si(CH₃)_{3-A}], 0.10 [s, 4.5 H, Si(CH₃)_{3-B}], 0.66-0.79 [m, 6 H, Si(CH₂CH₃)₃], 1.00 [t, ³ $J = 7.9$ Hz, 4.5 H, Si(CH₂CH₃)_{3-A}], 1.00 [t, ³ $J = 7.9$ Hz, 4.5 H, Si(CH₂CH₃)_{3-B}], 1.51-1.62 (m, 4 H, CH₂-2'_A, CH₂-3'_A, CH₂-4'), 1.75-1.85 (m, 2 H, CH₂-2'_B, CH₂-3'_B), 2.02 (d, ³ $J = 9.4$ Hz, 0.5 H, CH-27_A), 2.16 (d, ³ $J = 9.3$ Hz, 0.5 H, CH-27_B), 2.94 (s, *br.*, 0.5 H, OH_A), 3.41 (s, *br.*, 0.5 H, OH_B), 3.51-3.57 (m, 1 H, CH₂-5'_A), 3.60 (dd, ² $J = 11.0$ Hz, ³ $J = 8.0$ Hz, 0.5 H, CHH-25_A), 3.66 (dd, ² $J = 10.5$ Hz, ³ $J = 6.5$ Hz, 0.5 H, CHH-25_B), 3.86-3.97 (m, 2 H, CH-26, CH₂-5'_B), 3.95 (dd, ² $J = 10.5$ Hz, ³ $J = 2.5$ Hz, 0.5 H, CHH-25_B), 4.03 (dd, ² $J = 11.0$ Hz, ³ $J = 2.2$ Hz, 0.5 H, CHH-25_A), 4.57-4.59 (m, 1 H, CH-1').

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.3 [q, Si(CH₃)_{3-A}], 0.3 [q, Si(CH₃)_{3-B}], 3.4 [t, Si(CH₂CH₃)_{3-A}], 3.5 [t, Si(CH₂CH₃)_{3-B}], 7.7 [q, Si(CH₂CH₃)_{3-A}], 7.7 [q, Si(CH₂CH₃)_{3-B}], 20.2 (t, CH₂-3'_A), 20.2 (t, CH₂-3'_B), 22.8 (d, CH-27_A), 22.9 (d, CH-27_B), 25.3 (t, CH₂-4'_A), 25.4 (t, CH₂-4'_B), 30.9 (t, CH₂-2'_A), 31.1 (t, CH₂-2'_B), 63.4 (t, CH₂-5'_A), 63.6 (t, CH₂-5'_B), 71.2 (d, CH-26_A), 71.3 (d, CH-26_B), 73.0 (t, CH₂-25_A), 74.6 (t, CH₂-25_B), 86.8 (s, C-29_A), 86.9 (s, C-29_B), 100.5 (d, CH-1'_A), 100.7 (d, CH-1'_B), 106.3 (s, C-28_A), 106.3 (s, C-28_B).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[40]

Triethyl{[(2*S*,3*R*)-3-triethylsilyloxiran-2-yl]methoxy}silan (**170**)

Eine Lösung von 1.00 g Epoxid **169** (5.31 mmol, 1.00 Äq.) in 23 mL Dichlormethan wurde mit 1.07 mL Triethylsilylchlorid (960 mg, 6.37 mmol, 1.20 Äq.), 1.10 mL Triethylamin (806 mg, 7.96 mmol, 1.50 Äq.) und 32.4 mg 4-(Dimethylamino)pyridin (265 μmol , 0.05 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 20 mL Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde mit 2×20 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (100 mL SiO_2 , P/E = 100/1) aufgereinigt und 1.59 g Silylether **170** (5.25 mmol, 99%) wurden als farbloses Öl isoliert.

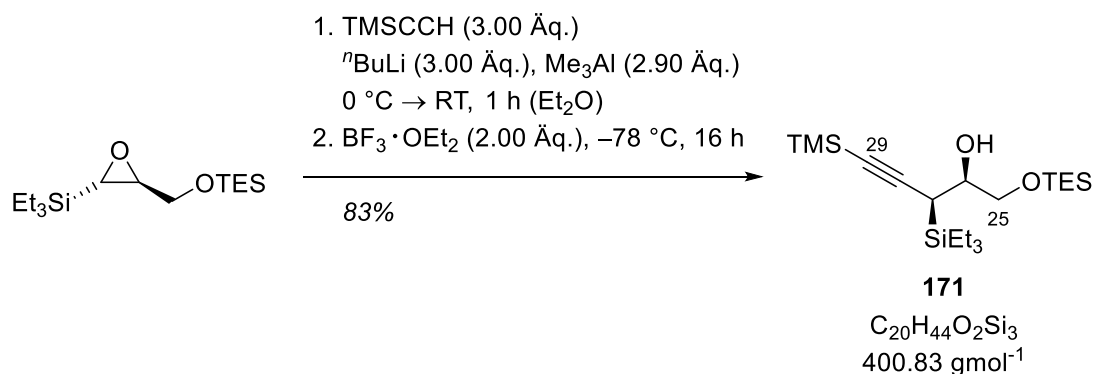
DC: $R_f = 0.82$ (P/E = 20/1), $[\text{KMnO}_4]$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2954 (s) 2912 (m) 2877 (s) ($\nu_{\text{as,s}} \text{ C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1459 (w) ($\nu \text{ C-H}$), 1094 (vs) 1006 (vs) ($\nu \text{ C-O}$).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.57-0.66 [m, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, 0.96 [t, $^3J = 7.9$ Hz, 9 H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.98 [t, $^3J = 7.9$ Hz, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 2.13 (d, $^3J = 3.6$ Hz, 1 H, CH-27), 2.99 (*virt. dt.*, $^3J = 5.4$, 3.5 Hz, 1 H, CH-26), 3.60 (dd, $^2J = 11.6$ Hz, $^3J = 5.4$ Hz, 1 H, CHH-25), 3.84 (dd, $^2J = 11.6$ Hz, $^3J = 3.3$ Hz, 1 H, CHH-25).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 2.0 [t, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 4.6 [t, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 6.9 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 7.4 [q, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 47.0 (d, CH-27), 56.0 (d, CH-26), 65.9 (t, CH₂-25).

HRMS (ESI): $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}_2$ [(M+MeCN+H⁺)] ber.: 344.2435 gef.: 344.2435.

(2*S*,3*S*)-3-Triethylsilyl-1-(triethylsilyloxy)-5-trimethylsilylpent-4-in-2-ol (171)

Zu einer Lösung von 19.2 mL Trimethylsilylacetylen (13.2 g, 117 mmol, 3.00 Äq.) in 240 mL Diethylether wurden bei 0 °C 56.2 mL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (2.4 M, 135 mmol, 3.00 Äq.) und 65.2 mL einer Lösung von Trimethylaluminium in Hexan (2.0 M, 130 mmol, 2.90 Äq.) gegeben. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und nach einer Stunde wurden 13.6 g Epoxid **170** (45.0 mmol, 1.00 Äq.) in 50 mL Diethylether innerhalb von zwölf Minuten zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf -78 °C gekühlt, 11.4 mL Bortrifluorid-Diethyletherat (12.8 g, 89.9 mmol, 2.00 Äq.) wurden zugegeben und die Lösung bei dieser Temperatur für 16 Stunden gerührt. Daraufhin wurden 138 mL Methanol zugegeben und das Gemisch wurde anschließend für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Dann wurden 240 mL pH10-Puffer zugegeben und die Emulsion wurde für eine weitere Stunde bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die wässrige Phase mit 3 × 250 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (500 mL SiO₂, P/E = 100/1 → 50/1) aufgereinigt und 15.0 g TMS-Alkin **171** (37.3 mmol, 83%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.73$ (P/E = 20/1), [KMnO₄].

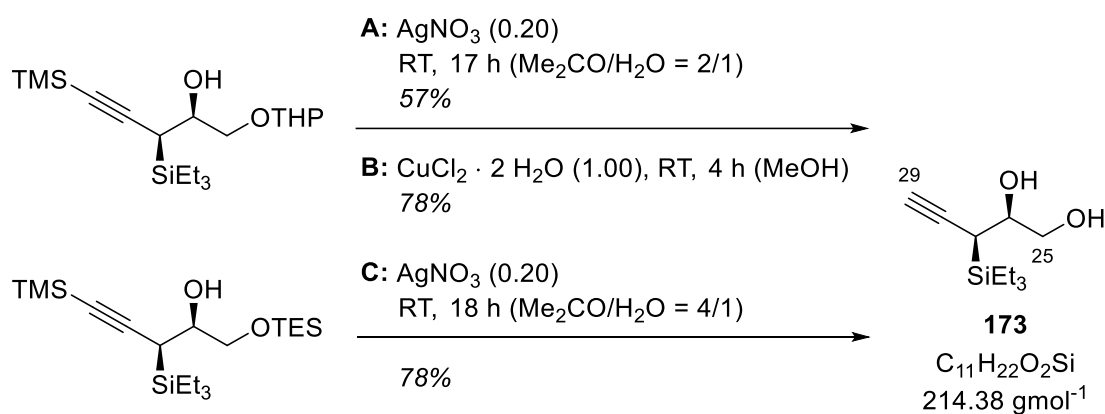
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3549 (w), 2954 (vs) 2912 (s) 2877 (vs) (v_{as,s} C_{sp3}-H), 1459 (w) (v C-H), 1094 (vs) 1006 (vs) (v C-O).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.11 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.57-0.68 [m, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.69-0.77 [m, 6 H, Si(CH₂CH₃)₃], 0.95-1.03 [m, 18 H, Si(CH₂CH₃)₃, OSi(CH₂CH₃)₃], 2.06 (d, ³*J* = 9.5 Hz, 1 H, CH-27), 2.57 (d, ³*J* = 4.6 Hz, 1 H, OH), 3.61 (dd, ²*J* = 9.8 Hz, ³*J* = 6.7 Hz, 1 H, CHH-25), 3.74-3.83 (m, 1 H, CH-26), 3.90 (dd, ²*J* = 9.8 Hz, ³*J* = 2.9 Hz, 1 H, CHH-25).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.3 [q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 3.5 [t, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 4.6 [t, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 6.9 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 7.7 [q, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 22.3 (d, CH-27), 66.8 (t, CH_2 -25), 72.3 (d, CH-26), 86.7 (s, C-29), 106.3 (s, C-28).

HRMS (ESI): $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{Si}_3$ [(M+ H⁺)] ber.: 401.2722 gef.: 401.2721
 [(M+ NH₄⁺)] ber.: 418.2987 gef.: 418.2987
 [(M+ Na⁺)] ber.: 423.2541 gef.: 423.2539.

(2S,3S)-3-(Triethylsilyl)pent-4-in-1,2-diol (173)



Variante A:

Eine Lösung von 19.0 g TMS-Alkin **172** (51.3 mmol, 1.00 Äq.) in 400 mL Aceton wurde mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt und mit einer Lösung von 1.74 g Silbernitrat (10.3 mmol, 0.20 Äq.) in 185 mL Wasser versetzt. Die resultierende Suspension wurde für 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zu 130 mL Natriumchlorid-Lösung gegeben. Die wässrige Phase wurde mit 3×150 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (1000 mL SiO_2 , P/E = 5/1 \rightarrow 1/1) aufgereinigt und 6.29 g Diol **173** (29.3 mmol, 57%) wurden als farbloses Öl erhalten.

Variante B:

Eine Lösung von 4.06 g TMS-Alkin **172** (11.0 mmol, 1.00 Äq.) in 41 mL Methanol wurde mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt und mit 1.87 g Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat (11.0 mmol,

1.00 Äq.) versetzt. Die tiefgrüne Lösung wurde für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 20 mL Natriumchlorid-Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde mit 4×25 mL Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und dekantiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (200 mL SiO₂, P/E = 2/1 → 1/1) aufgereinigt und 1.83 g Diol **173** (8.54 mmol, 78%) wurden als farbloses Öl erhalten.

Variante C:

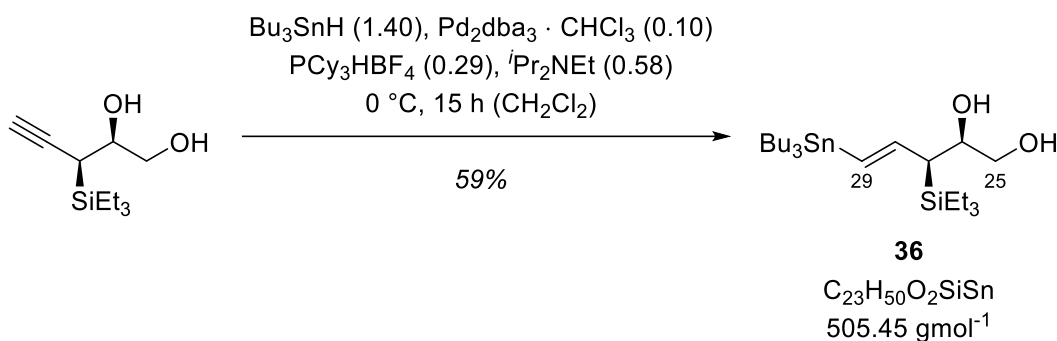
Eine Lösung von 10.3 g TMS-Alkin **171** (25.7 mmol, 1.00 Äq.) in 200 mL Aceton wurde mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt und mit einer Lösung von 873 mg Silbernitrat (5.14 mmol, 0.20 Äq.) in 46 mL Wasser versetzt. Die resultierende Suspension wurde für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf 70 mL Natriumchlorid-Lösung geschüttet und die wässrige Phase mit zusätzlichem festem Natriumchlorid übersättigt. Die wässrige Phase wurde mit 3×100 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (600 mL SiO₂, P/E = 5/1 → 1/1) aufgereinigt und 4.29 g Diol **173** (20.0 mmol, 78%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.49$ (P/E = 1/2), [KMnO₄].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.68-0.77 [m, 6 H, Si(CH₂CH₃)₃], 1.00 [t, $^3J = 7.7$ Hz, 9 H, Si(CH₂CH₃)₃], 2.06 (d, $^4J = 2.9$ Hz, 1 H, CH-29), 2.10-2.15 (m, 2 H, CH-27, CH-26-OH), 2.44 (d, $^3J = 6.1$ Hz, 1 H, CH₂-25-OH), 3.66-3.74 (m, 1 H, CHH-25), 3.81-3.89 (m, 2 H, CHH-25, CH-26).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.3 [t, Si(CH₂CH₃)₃], 7.6 [q, Si(CH₂CH₃)₃], 21.8 (d, CH-27), 66.5 (t, CH₂-25), 71.3 (d, CH-29), 72.1 (d, CH-26), 83.0 (s, C-28).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[40]

(2*S*,3*S*,*E*)-5-(Tributylstannyl)-3-(triethylsilyl)pent-4-en-1,2-diol (36)

Eine Lösung von 2.75 g Tris(dibenzylideneaceton)dipalladium(0)-Chloroformaddukt (2.66 mmol, 0.10 Äq.) in 200 mL Dichlormethan wurde mit 2.87 g Tricyclohexylphosphonium-tetrafluoroborat (7.78 mmol, 0.29 Äq.) und 2.65 mL Ethyldi-*iso*-propylamin (2.01 g, 15.6 mmol, 0.58 Äq.) versetzt. Die rote Lösung wurde für eine Stunde unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit einer Lösung von 5.70 g Diol **173** (26.6 mmol, 1.00 Äq.) in 40 mL Dichlormethan versetzt und das Reaktionsgemisch auf 0°C gekühlt. Dann wurden 9.86 mL Tributylzinnhydrid (10.8 g, 37.2 mmol, 1.40 Äq.) zugegeben und für 15 Stunden bei 0°C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 300 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit $4 \times 250 \text{ mL}$ Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und dekantiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (600 mL SiO_2 , P/E = 5/1) aufgereinigt und 7.93 g Stannan **36** (15.7 mmol, 59%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.57$ (P/E = 1/1), [UV, KMnO_4].

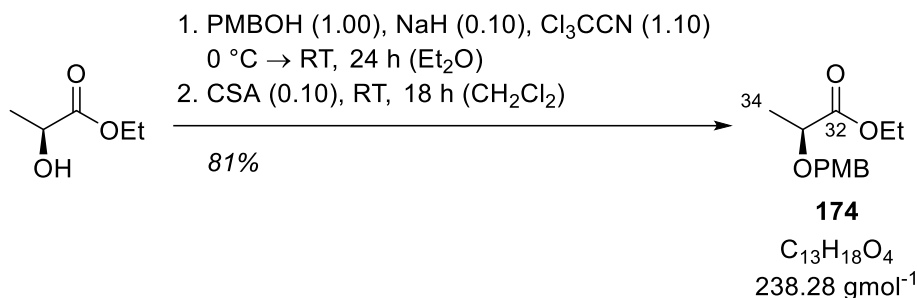
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.63 [q, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.84-0.87 {m, 6 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$ }, 0.89 {t, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, 9 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$ }, 0.96 [t, 9 H, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.30 {virt. h, $^3J \approx ^3J = 7.3 \text{ Hz}$, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ }, 1.45-1.51 [m, 6 H, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.85 (s, *br.*, 1 H, $\text{CH}_2\text{-25-OH}$), 2.01 (s, *br.*, 1 H, CH-26-OH), 2.06 (virt. t, $^3J \approx ^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 1 H, CH-27), 3.45 (ddd, $^2J = 11.0 \text{ Hz}$, $^3J = 7.8$, 4.5 Hz, 1 H, CHH-25), 3.72 (ddd, $^2J = 11.0 \text{ Hz}$, $^3J = 7.2$, 2.9 Hz, 1 H, CHH-25), 3.90 (dddd, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 7.8, 6.2, 2.9 Hz, 1 H, CH-26), 5.74-5.84 (m, 2 H, CH-28, CH-29).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 3.5 [t, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 7.8 [q, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 9.7 {t, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$ }, 13.9 {q, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$ }, 27.4 {t, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ }, 29.4 [t,

$\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, 42.6 (d, CH-27), 67.1 (t, CH_2 -25), 72.8 (d, CH-26), 128.9 (d, CH-29), 146.0 (d, CH-28).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[40]

(S)-2-(4-Methoxybenzyloxy)propansäureethylester (174)



In einem unter Argon gesetzten Reaktionskolben wurden 1.16 g Natriumhydrid-Suspension (60% in Paraffin, 28.9 mmol, 0.10 Äq.) mit 3×10 mL Pentan gewaschen und daraufhin das gereinigte Natriumhydrid in 90 mL Diethylether suspendiert. Es wurden 36.0 mL *para*-Methoxybenzylalkohol (40 g, 289 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben, die Suspension für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 0 °C gekühlt. Nach dem Zusatz von 31.9 mL Trichloracetonitril (46.0 g, 318 mmol, 1.10 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei 0 °C und anschließend für 23 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1.15 mL Methanol und 315 mL Pentan beendet, über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Das rohe Trichloracetimidat wurde in 600 mL Dichlormethan gelöst und mit 49.8 mL (*S*)-Ethyllactat (51.3 g, 434 mmol, 1.50 Äq.) versetzt. Der Reaktionskolben wurde im Raumtemperatur-Wasserbad gekühlt und die Lösung mit 6.73 g Camphersulfonsäure (28.9 mmol, 0.10 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und der Filterkuchen mit 100 mL Dichlormethan nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit 400 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und die Wasserphase mit 4×100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (1200 mL SiO_2 , P/E = 10/1 → 3/1) aufgereinigt. Es wurden 56.3 g Ester **174** (236 mmol, 81%) als gelbliches Öl erhalten.

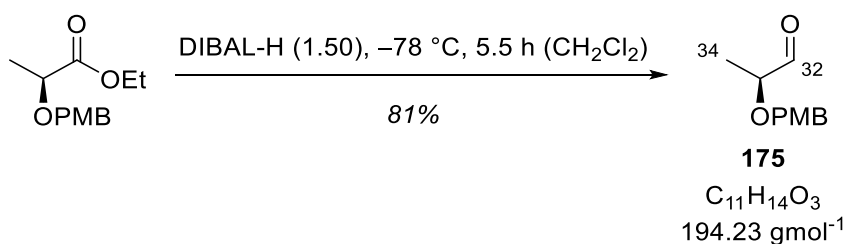
DC: $R_f = 0.71$ (P/E = 1/1), [UV, KMnO_4 , CAM].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.30 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1.41 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 3 H, CH_3 -34), 3.80 (s, 3 H, OCH_3), 4.03 (q, $^3J = 6.9$ Hz, 1 H, CH-33), 4.21 (virt. qd, $J \approx J = 7.1, 2.4$ Hz, 2 H, OCH_2), 4.39 (d, $^2J = 11.2$ Hz, 1 H, $\text{C}_{\text{PMB}}\text{CHH}$), 4.62 (d, $^2J = 11.2$ Hz, 1 H, $\text{C}_{\text{PMB}}\text{CHH}$), 6.86-6.89 (m, 2 H, CH_{PMB}), 7.27-7.31 (m, 2 H, CH_{PMB}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 14.4 (q, OCH_2CH_3), 18.9 (q, CH_3 -34), 55.4 (q, OCH_3), 60.9 (t, OCH_2), 71.8 (t, $\text{C}_{\text{PMB}}\text{CH}_2$), 73.9 (d, CH-33), 114.0 (d, CH_{PMB}), 129.8 (d, CH_{PMB}), 129.8 (s, C_{PMB}), 159.5 (s, C_{PMB}), 173.5 (s, C-32).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[139]

(S)-2-(4-Methoxybenzyloxy)propanal (**175**)



Eine Lösung von 20.0 g Ester **174** (83.9 mmol, 1.00 Äq.) in 350 mL Dichlormethan wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und innerhalb von 30 Minuten 126 mL Di-*iso*-butylaluminiumhydrid-Lösung (1.0 M in Dichlormethan, 126 mmol, 1.50 Äq.) zutropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 5.5 Stunden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und die Reaktion anschließend durch 300 mL Kaliumnatriumtartrat-Lösung beendet. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde die wässrige Phase mit 3×150 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (1000 mL SiO_2 , P/E = 10/1 \rightarrow 5/1) aufgereinigt. Es wurden 13.2 g Aldehyd **175** (68.1 mmol, 81%) als farbloses Öl erhalten.

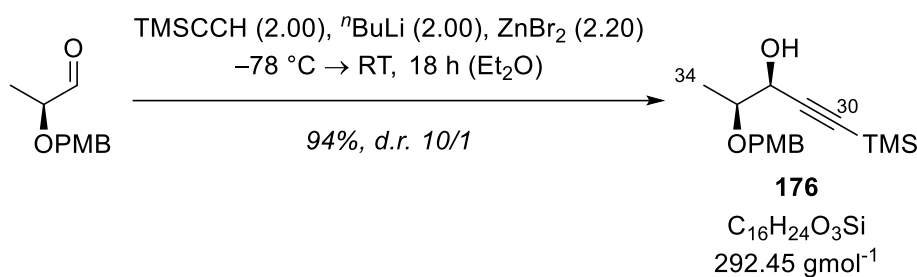
DC: $R_f = 0.49$ (P/E = 1/1), [UV, KMnO_4 , CAM].

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.31 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, CH_3 -34), 3.81 (s, 3 H, OCH_3), 3.87 (qd, $^3J = 7.0$, 1.9 Hz, 1 H, CH-33), 4.53-4.59 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{PMB}}\text{CH}_2$), 6.89 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, CH_{PMB}), 7.29 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, CH_{PMB}), 9.63 (d, $^3J = 1.9$ Hz, 1 H, CH-32).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 15.5 (q, CH_3 -34), 55.4 (q, OCH_3), 71.9 (t, $\text{C}_{\text{PMB}}\text{CH}_2$), 79.3 (d, CH-33), 114.1 (d, CH_{PMB}), 129.5 (s, C_{PMB}), 129.8 (d, CH_{PMB}), 159.7 (s, C_{PMB}), 203.7 (d, CH-32).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[140]

(3*S*,4*S*)-4-(4-Methoxybenzyloxy)-1-(trimethylsilyl)pent-1-in-3-ol (176)



Im Reaktionskolben wurden 31.8 g Zink(II)-bromid (141 mmol, 2.20 Äq.) vorgelegt und unter Vakuum bei 650 °C getrocknet, bis die Sublimation beginnt. In einem weiteren Kolben wurden 18.3 mL Trimethylsilylacetylen (12.6 g, 129 mmol, 2.00 Äq.) in 180 mL Diethylether gelöst, auf 0 °C gekühlt und 51.4 mL *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in Hexan, 129 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben. Nach 45 Minuten wurde diese Lösung in den auf 0 °C gekühlten Kolben mit Zink(II)-bromid überführt und für weitere 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf –78 °C gekühlt und eine Lösung von 12.5 g Aldehyd **175** (64.3 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Innerhalb von 18 Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 170 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit 4 × 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (800 mL SiO_2 , P/E = 10/1 → 2/1) aufgereinigt und 17.6 g Alkohol **176** (60.3 mmol, 94%) wurden als farbloses Öl erhalten. Das erwünschte *syn*-Diastereomer konnte zum Teil in einer reinen Fraktion von einer

Mischfraktion mit dem unerwünschten *anti*-Diastereomer abgetrennt werden. Diese Mischfraktion wurde bei der Aufreinigung nachfolgender Ansätze wieder zugegeben.

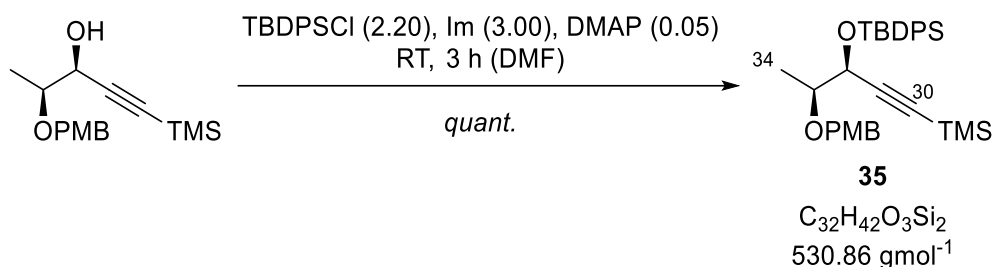
DC: $R_f = 0.40$ (P/E = 2/1), [UV, KMnO_4 , CAM].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.18 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.27 (d, $^3J = 6.2$ Hz, 3 H, CH_3 -34), 2.68 (d, $^3J = 4.2$ Hz, 1 H, OH), 3.61 (*virt. p*, $J \approx J = 6.3$ Hz, 1 H, CH-33), 3.81 (s, 3 H, OCH_3), 4.20 (dd, $^3J = 6.8$, 4.2 Hz, 1 H, CH-32), 4.50 (d, $^2J = 11.2$ Hz, 1 H, $\text{C}_{\text{PMB}}\text{CHH}$), 4.63 (d, $^2J = 11.2$ Hz, 1 H, $\text{C}_{\text{PMB}}\text{CHH}$), 6.87-6.90 (m, 2 H, CH_{PMB}), 7.27-7.30 (m, 2 H, CH_{PMB}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -0.1 [q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 16.3 (q, CH_3 -34), 55.4 (q, OCH_3), 67.0 (d, CH-32), 71.5 (t, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_2$), 78.0 (d, CH-33), 90.9 (s, C-30), 104.0 (s, C-31), 114.1 (d, CH_{PMB}), 129.6 (d, CH_{PMB}), 130.3 (s, C_{PMB}), 159.5 (s, C_{PMB}).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[33b]

(3*S*,4*S*)-3-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-4-(4-methoxybenzyloxy)-1-(trimethylsilyl)pent-1-in (35)



Eine Lösung von 8.95 g Alkohol **176** (30.6 mmol, 1.00 Äq.) in 33 mL *N,N*-Dimethylformamid wurde mit 17.5 mL *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid (18.5 g, 67.3 mmol, 2.20 Äq.), 6.25 g Imidazol (91.8 mmol, 3.00 Äq.) und 187 mg 4-(Dimethylamino)pyridin (1.53 mmol, 0.05 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktion anschließend durch Zugabe von 100 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet und die wässrige Phase mit 4×100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (800 mL SiO_2 , P/E = 20/1) aufgereinigt und 16.2 g Silylether **35** (30.6 mmol, *quant.*) wurden als farbloses Öl erhalten.

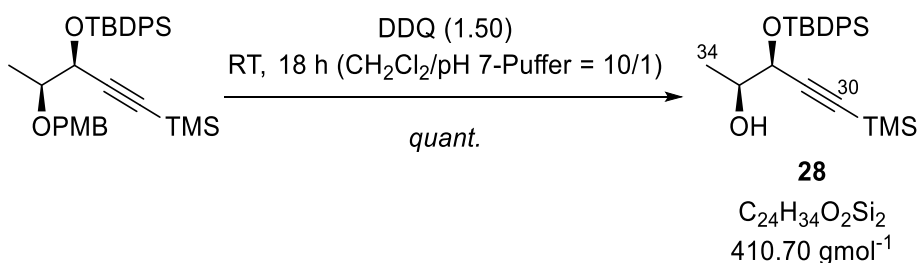
DC: $R_f = 0.56$ (P/E = 10/1), [UV, KMnO_4 , CAM].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.07 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.08 [s, 9 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], 1.28 (d, $^3J = 6.2$ Hz, 3 H, CH_3 -34), 3.53 (*virt. p.*, $J \approx J = 6.3$ Hz, 1 H, CH-33), 3.80 (s, 3 H, OCH_3), 4.34 (d, $^2J = 11.7$ Hz, 1 H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CHH}$), 4.42 (d, $^2J = 11.7$ Hz, 1 H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CHH}$), 4.43 (d, $^3J = 5.5$ Hz, 1 H, CH-32), 6.82 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, CH_{PMB}), 7.15 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, CH_{PMB}), 7.32-7.38 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7.39-7.44 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.67-7.69 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.75-7.77 (m, 2 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -0.1 [q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 15.8 (q, CH_3 -34), 19.5 [s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], 27.1 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], 55.4 (q, OCH_3), 67.4 (d, CH-32), 71.2 (t, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{CH}_2$), 77.3 (d, CH-33), 91.2 (s, C-30), 104.6 (s, C-31), 113.8 (d, CH_{PMB}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 129.3 (d, CH_{PMB}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (s, CH_{Ar}), 131.0 (s, C_{PMB}), 133.7 (s, C_{Ar}), 133.7 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}), 159.2 (s, C_{PMB}).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[33b]

(2*S*,3*S*)-3-[(*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy]-5-(trimethylsilyl)pent-4-in-2-ol (28**)**



Eine Lösung von 16.2 g Alkin **35** (30.6 mmol, 1.00 Äq.) in 270 mL Dichlormethan wurde mit 27 mL pH7-Puffer emulgiert und daraufhin mit 10.4 g 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (45.8 mmol, 1.50 Äq.) versetzt. Die olivgrüne Suspension wurde für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurden 150 mL Ammoniumchlorid-Lösung zugesetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase wurde mit 5×100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (1000 mL SiO_2 , P/E = 20/1) aufgereinigt und 12.5 g Alkohol **28** (30.5 mmol, *quant.*) wurden als farbloses Öl erhalten.

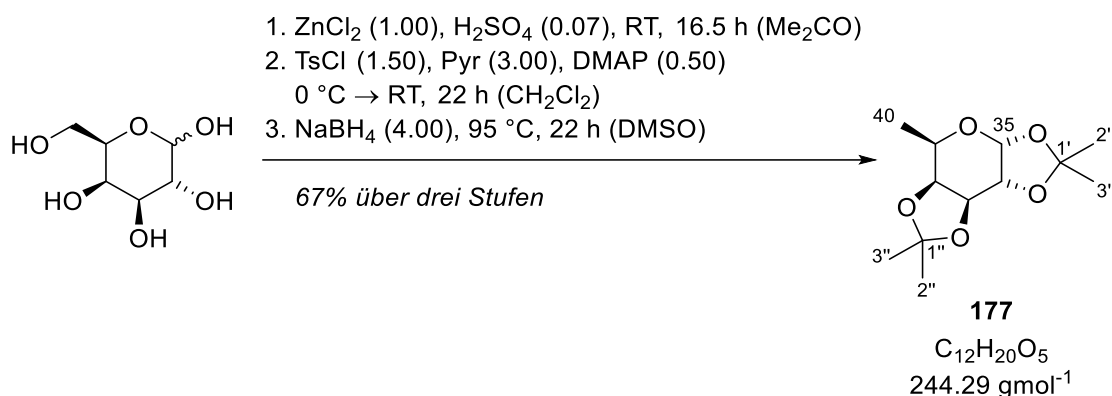
DC: $R_f = 0.46$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO_4].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -0.01 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.09 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.22 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-34}$), 2.36 (s, 1 H, OH), 3.82 (dq, $^3J = 7.0, 6.3$ Hz, 1 H, CH-33), 4.13 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 1 H, CH-32), 7.35-7.46 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.69-7.75 (m, 4 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -0.3 [q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 18.0 (q, $\text{CH}_3\text{-34}$), 19.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.2 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 69.8 (d, CH-32), 71.4 (d, CH-33), 92.3 (s, C-30), 103.7 (s, C-31), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH_{Ar}), 133.2 (s, C_{Ar}), 133.5 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[33b]

1,2:3,4-Di-*O*-*iso*-propylidenfucopyranose (177)



Zu einer Lösung von 53.0 g wasserfreiem Zink(II)-chlorid (389 mmol, 1.00 Äq.) in 1.2 L Aceton wurden 70 g D-Galactose (**21**) (389 mmol, 1.00 Äq.) und 2.35 mL konzentrierte Schwefelsäure (44.1 mmol, 0.07 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe einer Suspension von 150 g Natriumcarbonat in 260 mL Wasser beendet. Die Suspension wurde für 15 Minuten gerührt und anschließend filtriert. Der Filterkuchen wurde mit 1.0 L Aceton nachgewaschen und das Aceton unter vermindertem Druck entfernt. Die verbleibende wässrige Phase wurde mit 3×100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL Wasser und 80 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Die rohe 1,2:3,4-Di-*O*-*iso*-propylidengalactopyranose wurde in 770 mL Dichlormethan gelöst und bei 0 °C 97.4 mL Pyridin (95.5 g, 1.21 mol, 3.00 Äq.), 24.6 g 4-(Dimethylamino)pyridin (201 mmol, 0.50 Äq.) und 115 g *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (603 mmol, 1.50 Äq.) zugegeben. Nach 30 Minuten wurde das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch für weitere 21.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 500 mL Wasser zugegeben und die Emulsion wurde für 30 Minuten gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit 5×100 mL Salzsäure (1 M) und 3×100 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, woraufhin das Rohprodukt nach dem Abkühlen kristallisierte.

Das Rohprodukt wurde in 715 mL Dimethylsulfoxid gelöst und die Lösung mit 30.4 g Natriumborhydrid (804 mmol, 2.00 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für fünf Stunden bei 95 °C gerührt, anschließend erneut 30.4 g Natriumborhydrid (804 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben und für weitere 17 Stunden bei 95 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung langsam zu einer stark gerührten Mischung aus 1.2 L Eiswasser und 12 mL Essigsäure gegeben und das Gemisch für 30 Minuten gerührt, bis das Eis geschmolzen war. Dann wurde die wässrige Phase mit 3×500 mL Diethylether und 500 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Dekantieren wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Vakuumdestillation (77 °C, 0.14 mbar) aufgereinigt und 63.8 g geschützte Fucose **177** (261 mmol, 67% über drei Stufen) wurden als farbloses Öl erhalten.

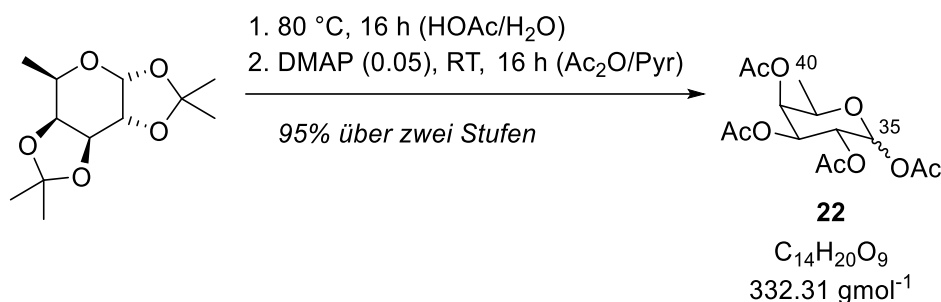
DC: $R_f = 0.59$ (P/E = 2/1), [KMnO₄].

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.25 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 3 H, CH₃-40), 1.33 (s, 3 H, CH₃-2'), 1.35 (s, 3 H, CH₃-2''), 1.47 (s, 3 H, CH₃-3''), 1.52 (s, 3 H, CH₃-3'), 3.91 (qd, $^3J = 6.6, 1.9$ Hz, 1 H, CH-39), 4.08 (dd, $^3J = 7.9, 1.9$ Hz, 1 H, CH-38), 4.29 (dd, $^3J = 5.1, 2.3$ Hz, 1 H, CH-36), 4.59 (dd, $^3J = 7.9, 2.3$ Hz, 1 H, CH-37), 5.52 (d, $^3J = 5.1$ Hz, 1 H, CH-35).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 16.1 (q, CH₃-40), 24.6 (q, CH₃-3''), 25.1 (q, CH₃-3'), 26.2 (q, 2C, CH₃-2', CH₃-2''), 63.6 (d, CH-39), 70.5 (d, CH-36), 71.1 (d, CH-37), 73.7 (d, CH-38), 96.7 (d, CH-35), 108.4 (s, C-1'), 109.1 (s, C-1'').

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[99b]

Tetraacetylfucopyranose (22)



Eine Lösung von 20.0 g Acetonid **177** (89.2 mmol, 1.00 Äq.) in 410 mL Essigsäure und 180 mL Wasser wurde für 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und anschließend verbleibendes Lösungsmittel durch azeotrope Destillation mit 2 × 150 mL Toluol entfernt.

Die rohe D-Fucose (**25**) wurde in 215 mL Pyridin und 106 mL Essigsäureanhydrid gelöst und mit 597 mg 4-(Dimethylamino)pyridin (4.88 mmol, 0.05 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden unter starkem Rühren 270 mL Dichlormethan und 270 mL Salzsäure (1 M) zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit 3 × 200 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (800 mL SiO₂, P/E = 1/1) aufgereinigt und 28.1 g Tetraacetat **22** (84.5 mmol, 95%) wurden als farbloses Öl erhalten. Das Produkt lag je nach Ansatz in Isomerenverhältnissen zwischen $\alpha/\beta \approx 5/1$ bis $\alpha/\beta \approx 1/1$ vor.

α -Anomer

DC: $R_f = 0.63$ (P/E = 1/2), [KMnO₄].

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.15 (d, ³J = 6.5 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.99 (s, 3 H, CH₃CO), 2.00 (s, 3 H, CH₃CO), 2.14 (s, 3 H, CH₃CO), 2.17 (s, 3 H, CH₃CO), 4.26 (q, ³J = 6.5 Hz, 1 H, CH-39), 5.28-5.34 (m, 3 H, CH-36, CH-37, CH-38), 6.33 (d, ³J = 2.7 Hz, 1 H, CH-35).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 15.9 (q, CH₃-40), 20.6 (q, CH₃CO), 20.6 (q, 3 H, CH₃CO), 20.7 (q, 3 H, CH₃CO), 20.9 (q, 3 H, CH₃CO), 66.5 (d, CH-37), 67.3 (d, CH-39),

67.8 (d, CH-36), 70.6 (d, CH-38), 90.0 (d, CH-35), 169.1 (s, CH₃CO), 169.9 (s, CH₃CO), 170.2 (s, CH₃CO), 170.5 (s, CH₃CO).

β-Anomer

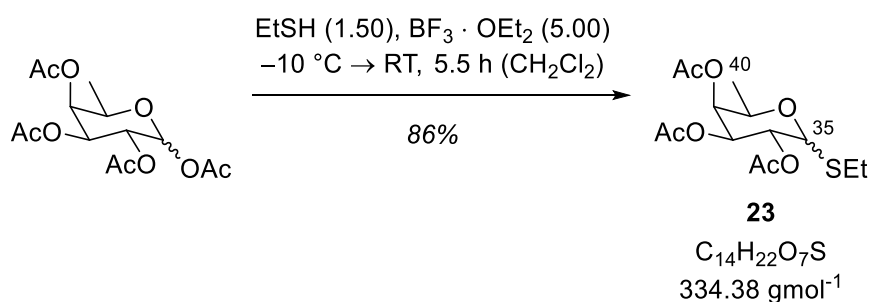
DC: $R_f = 0.53$ (P/E = 1/2), [KMnO₄].

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.22 (d, ³J = 6.5 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.98 (s, 3 H, CH₃CO), 2.03 (s, 3 H, CH₃CO), 2.10 (s, 3 H, CH₃CO), 2.18 (s, 3 H, CH₃CO), 3.95 (qd, ³J = 6.5, 1.2 Hz, 1 H, CH-39), 5.06 (dd, ³J = 10.4, 3.4 Hz, 1 H, CH-37), 5.26 (dd, ³J = 3.4, 1.2 Hz, 1 H, CH-38), 5.28-5.34 (m, 1 H, CH-36), 5.67 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, CH-35).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 15.9 (q, CH₃-40), 20.6 (q, CH₃CO), 20.6 (q, 3 H, CH₃CO), 20.7 (q, 3 H, CH₃CO), 20.8 (q, 3 H, CH₃CO), 67.9 (d, CH-36), 70.0 (d, CH-38), 70.3 (d, CH-39), 71.3 (d, CH-37), 92.2 (d, CH-35), 169.2 (s, CH₃CO), 169.5 (s, CH₃CO), 170.0 (s, CH₃CO), 170.5 (s, CH₃CO).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[99b]

Triacetyl-1-desoxy-1-(ethylthio)fucopyranose (23)



Eine auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung von 13.3 g Tetraacetat **22** (40.0 mmol, 1.00 Äq.) in 100 mL Dichlormethan wurde mit 4.43 mL Ethanthiol (3.72 g, 59.9 mmol, 1.50 Äq.) versetzt. Innerhalb von 10 Minuten wurden 24.7 mL Boran-Diethyletherat (28.4 g, 200 mmol, 5.00 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 3.5 Stunden bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde die Lösung innerhalb von zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 100 mL Eiswasser und 50 mL Dichlormethan beendet. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit 100 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung und

100 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (400 mL SiO₂, P/E = 3/1) aufgereinigt und 11.5 g Triacetat **23** (34.4 mmol, 86%) wurden als gelbliches Öl erhalten. Das Produkt lag je nach Ansatz in Isomerenverhältnissen zwischen $\alpha/\beta \approx 1/4$ bis $\alpha/\beta \approx 1/8$ vor.

α -Anomer

DC: $R_f = 0.54$ (P/E = 1/1), [KMnO₄]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.15 (d, ³J = 6.6 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.23-1.25 (m, 3 H, SCH₂CH₃), 1.98 (s, 3 H, CH₃CO), 2.06 (s, 3 H, CH₃CO), 2.16 (s, 3 H, CH₃CO), 2.46-2.62 (m, 2 H, SCH₂), 4.48 (q, ³J = 6.6 Hz, 1 H, CH-39), 5.24-5.29 (m, 3 H, CH-36, CH-37, CH-38), 5.69 (d, ³J = 5.3 Hz, 1 H, CH-35).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 14.9 (q, SCH₂CH₃), 16.0 (q, CH₃-40), 20.8 (q, CH₃CO), 20.8 (q, 3 H, CH₃CO), 21.0 (q, 3 H, CH₃CO), 24.4 (t, SCH₂), 64.8 (d, CH-39), 68.2 (d, CH-37), 68.8 (d, CH-36), 71.2 (d, CH-38), 82.1 (d, CH-35), 170.0 (s, CH₃CO), 170.4 (s, CH₃CO), 170.7 (s, CH₃CO).

β -Anomer

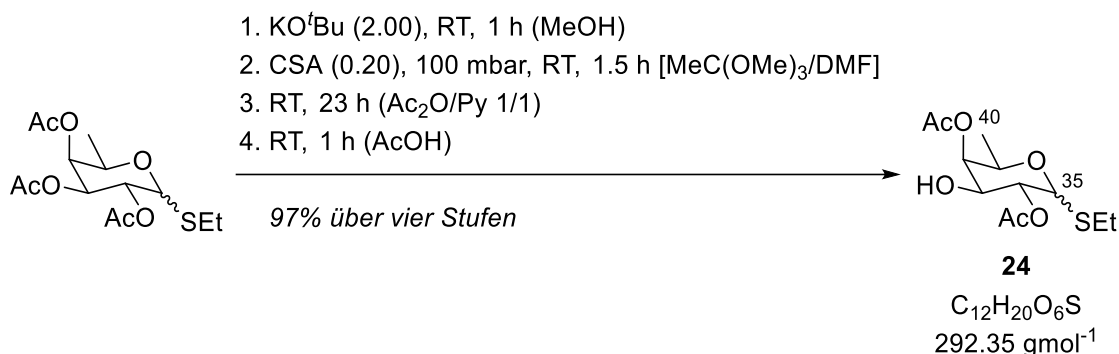
DC: $R_f = 0.39$ (P/E = 1/1), [KMnO₄]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.21 (d, ³J = 6.4 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.27 (t, ³J = 7.5 Hz, 3 H, SCH₂CH₃), 1.98 (s, 3 H, CH₃CO), 2.06 (s, 3 H, CH₃CO), 2.17 (s, 3 H, CH₃CO), 2.64-2.80 (m, 2 H, SCH₂), 3.81 (q, ³J = 6.4 Hz, 1 H, CH-39), 4.45 (d, ³J = 9.9 Hz, 1 H, CH-35), 5.04 (dd, ³J = 10.0, 3.4 Hz, 1 H, CH-37), 5.21 (virt. t, ³J \approx ³J = 10.0 Hz, 1 H, CH-36), 5.24-5.29 (m, 1 H, CH-38).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 14.9 (q, SCH₂CH₃), 16.6 (q, CH₃-40), 20.8 (q, CH₃CO), 20.8 (q, 3 H, CH₃CO), 21.0 (q, 3 H, CH₃CO), 24.4 (t, SCH₂), 67.5 (d, CH-36), 70.6 (d, CH-38), 72.5 (d, CH-37), 73.4 (d, CH-39), 83.7 (d, CH-35), 169.8 (s, CH₃CO), 170.3 (s, CH₃CO), 170.8 (s, CH₃CO).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[33b]

(3*R*,4*S*,5*R*,6*R*)-3,5-Bisacetoxy-2-(ethylthio)-4-hydroxy-6-methyltetrahydro-2*H*-pyran
(24)



Eine Lösung von 8.92 g Triacetat **23** (26.7 mmol, 1.00 Äq.) in 135 mL Methanol wurde mit 5.99 g Kalium-*tert*-butanolat (53.3 mmol, 2.00 Äq.) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung durch Zugabe Amberlyst® 15 bis pH ≈ 4 angesäuert. Die Suspension wurde filtriert und der Feststoff mit 100 mL Methanol nachgewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt.

Der Rückstand wurde in 30.6 mL *N,N*-Dimethylformamid gelöst und 107 mL Trimethylorthoacetat sowie 1.24 g Camphersulfonsäure (5.33 mmol, 0.20 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 1.5 Stunden unter vermindertem Druck (100 mbar) gerührt. Anschließend wurde der Reaktionskolben belüftet.

Das Reaktionsgemisch wurde in einem Raumtemperatur-Wasserbad mit 107 mL Pyridin, 96.4 mL Essigsäureanhydrid und 163 mg 4-(Dimethylamino)pyridin (1.33 mmol, 0.05 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde für 23 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Verbleibendes Lösungsmittel wurde durch azeotrope Destillation mit 2 × 200 mL Toluol unter vermindertem Druck entfernt.

Der Rückstand wurde mit 127 mL Essigsäure (80% in Wasser) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch azeotrope Destillation mit 2 × 200 mL Toluol unter vermindertem Druck von verbleibendem Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in 200 mL Diethylether gelöst, langsam mit 200 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und für eine Stunde gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit 3 × 200 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und dekantiert. Das Lösungsmittel wurde unter

vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (800 mL SiO₂, P/E = 3/1 → 1/1 → EA) aufgereinigt und 7.60 g Alkohol **24** (26.0 mmol, 97%) wurden als gelbliches Öl (α) und gelblicher Feststoff (β) erhalten.

α -Anomer

DC: $R_f = 0.49$ (P/E = 1/10), [KMnO₄]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.16 (d, ³J = 6.6 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.24-1.27 (m, 3 H, SCH₂CH₃), 2.13 (s, 3 H, CH₃CO), 2.19 (s, 3 H, CH₃CO), 2.48-2.61 (m, 2 H, SCH₂), 4.08-4.11 (m, 1 H, CH-37), 4.40-4.45 (m, 1 H, CH-39), 5.10 (dd, ³J = 10.4, 5.7 Hz, 1 H, CH-36), 5.22-5.25 (m, 1 H, CH-38), 5.66 (d, ³J = 5.7 Hz, 1 H, CH-35).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 15.0 (q, SCH₂CH₃), 16.3 (q, CH₃-40), 21.0 (q, 3 H, CH₃CO), 21.2 (q, 3 H, CH₃CO), 24.5 (t, SCH₂), 65.1 (d, CH-39), 68.1 (d, CH-37), 71.5 (d, CH-36), 73.3 (d, CH-38), 82.1 (d, CH-35), 171.1 (s, CH₃CO), 171.4 (s, CH₃CO).

β -Anomer

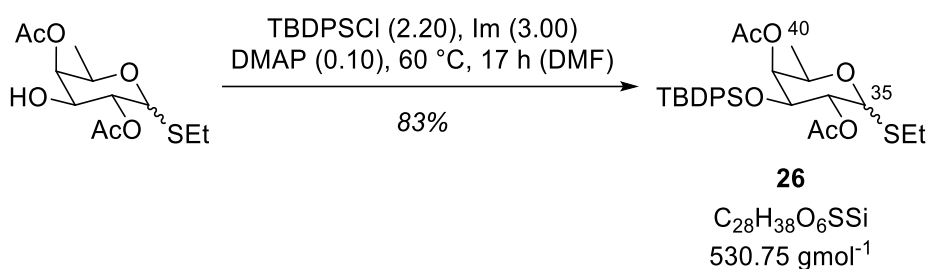
Smp.: 106 °C.

DC: $R_f = 0.30$ (P/E = 1/10), [KMnO₄]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.22 (d, ³J = 6.5 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.28 (t, ³J = 7.4 Hz, 3 H, SCH₂CH₃), 2.14 (s, 3 H, CH₃CO), 2.20 (s, 3 H, CH₃CO), 2.66-2.78 (m, 2 H, SCH₂), 3.75 (qd, ³J = 6.4, 1.2 Hz, 1 H, CH-39), 3.85 (d, ³J = 9.8 Hz, 1 H, CH-37), 4.42 (d, ³J = 9.8 Hz, 1 H, CH-35), 5.01 (*virt.* t, $J \approx J = 9.8$ Hz, 1 H, CH-36), 5.22-5.25 (m, 1 H, CH-38).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 15.0 (q, SCH₂CH₃), 16.9 (q, CH₃-40), 21.0 (q, 3 H, CH₃CO), 21.2 (q, 3 H, CH₃CO), 24.3 (t, SCH₂), 71.3 (d, CH-36), 72.8 (d, CH-37), 73.3 (d, CH-38), 73.6 (d, CH-39), 83.3 (d, CH-35), 171.1 (s, CH₃CO), 171.4 (s, CH₃CO).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[33b]

(3*R*,4*S*,5*S*,6*R*)-3,5-Bisacetoxy-2-(ethylthio)-6-methyl-4-(*tert*-butyldiphenylsilyloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran (26)

Eine Lösung von 5.78 g Alkohol **24** (19.8 mmol, 1.00 Äq.) in 20 mL *N,N*-Dimethylformamid wurde mit 11.3 mL *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid (11.9 g, 43.5 mmol, 2.20 Äq.), 4.04 g Imidazol (59.4 mmol, 3.00 Äq.) und 242 mg 4-(Dimethylamino)pyridin (1.98 mmol, 0.10 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 17 Stunden bei 60 °C gerührt und die Reaktion nach dem Abkühlen durch Zugabe von 40 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit 3 × 60 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und dekantiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (800 mL SiO₂, P/E = 10/1 → 2/1) aufgereinigt. Es wurden 8.71 g Silylether **26** (16.4 mmol, 83%) als gelbliches Öl erhalten.

 α -Anomer

DC: $R_f = 0.65$ (P/E = 2/1), [UV, KMnO₄].

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.07 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.06-1.08 (m, 3 H, CH₃-40), 1.15 (t, ³ $J = 7.4$ Hz, 3 H, SCH₂CH₃), 1.37 (s, 3 H, CH₃COOCH-36), 2.21 (s, 3 H, CH₃COOCH-38), 2.32-2.50 (m, 2 H, SCH₂), 4.12 (dd, ³ $J = 10.2, 3.5$ Hz, 1 H, CH-37), 4.20 (q, ³ $J = 6.6$ Hz, ¹H, CH-39), 5.14 (dd, ³ $J = 3.5, 1.1$ Hz, 1 H, CH-38), 5.18 (dd, ³ $J = 10.2, 5.7$ Hz, 1 H, CH-36), 5.60 (d, ³ $J = 5.7$ Hz, 1 H, CH-35), 7.36-7.46 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.54-7.59 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.67-7.74 (m, 2 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 14.9 (q, SCH₂CH₃), 16.3 (q, CH₃-40), 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃], 20.4 (q, CH₃COOCH-36), 21.0 (q, CH₃COOCH-38), 24.2 (t, SCH₂), 26.6 [q, OSiC(CH₃)₃], 65.3 (d, CH-39), 69.0 (d, CH-37), 71.7 (d, CH-36), 73.9 (d, CH-38), 82.0 (d, CH-35), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 130.2 (d, CH_{Ar}),

132.2 (s, C_{Ar}), 134.7 (s, C_{Ar}), 135.4 (d, CH_{Ar}), 135.6 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}), 170.6 (s, CH₃COOCH-36), 170.7 (s, CH₃COOCH-38).

β-Anomer

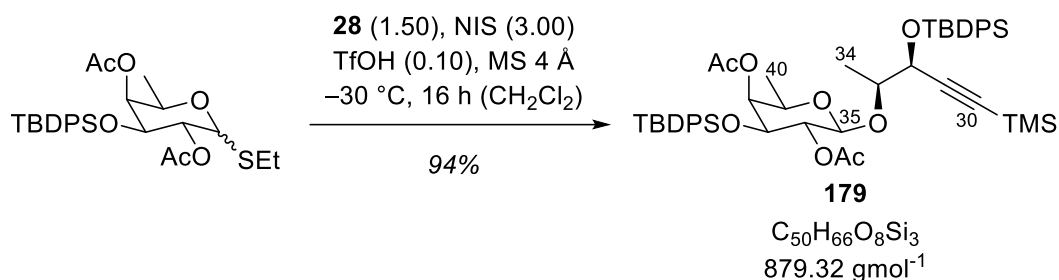
DC: $R_f = 0.55$ (P/E = 2/1), [UV, KMnO₄].

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.01 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.09 (d, ³J = 6.5 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.21 (t, ³J = 7.5 Hz, 3 H, SCH₂CH₃), 1.54 (s, 3 H, CH₃COOCH-36), 2.19 (s, 3 H, CH₃COOCH-38), 2.60-2.73 (m, 2 H, SCH₂), 3.47-3.52 (m, 1 H, CH-39), 3.90 (dd, ³J = 9.5, 3.4 Hz, 1 H, CH-37), 4.14 (d, ³J = 9.9 Hz, 1 H, CH-35), 5.02 (dd, ³J = 3.4, 1.1 Hz, 1 H, CH-38), 5.26 (*virt.* t, ³J ≈ ³J = 9.7 Hz, 1 H, CH-36), 7.36-7.46 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.54-7.59 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.67-7.74 (m, 2 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 14.7 (q, SCH₂CH₃), 16.9 (q, CH₃-40), 19.3 [s, OSiC(CH₃)₃], 20.9 (q, CH₃COOCH-36), 21.1 (q, CH₃COOCH-38), 24.0 (t, SCH₂), 26.7 [q, OSiC(CH₃)₃], 70.4 (d, CH-36), 73.4 (d, CH-37), 73.6 (d, CH-38), 73.7 (d, CH-39), 83.8 (d, CH-35), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.9 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 130.2 (d, CH_{Ar}), 132.5 (s, C_{Ar}), 133.7 (s, C_{Ar}), 134.9 (d, CH_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.4 (d, CH_{Ar}), 170.1 (s, CH₃COOCH-36), 170.7 (s, CH₃COOCH-38).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[33b]

Glykosid 179



Zu 1.17 g ausgeheiztem, gepulvertem Molsieb 4 Å wurde eine Lösung von 8.71 g **26** (16.4 mmol, 1.00 Äq.) und 10.1 g **28** (24.6 mmol, 1.50 Äq.) in 160 mL Dichlormethan gegeben, das Reaktionsgemisch mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt und unter Rühren auf -30 °C gekühlt. Nach 30 Minuten wurden 11.1 g *N*-Iodsuccinimid (49.2 mmol, 3.00 Äq.) und anschließend 145 µL Trifluormethansulfonsäure (248 mg, 1.64 mmol, 0.10 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden bei -30 °C gerührt, anschließend über Celite[®] filtriert und der Filterkuchen mit 100 mL Dichlormethan nachgewaschen. Die organische Phase wurde mit einer Mischung aus 480 mL Natriumthiosulfat-Lösung und 200 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und nach der Phasentrennung die wässrige Phase mit 3 × 200 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (800 mL SiO₂, P/E = 20/1 → 2/1) aufgereinigt und 13.5 g Glykosid **179** (15.4 mmol, 94%) wurden als zähes, gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.20$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO₄].

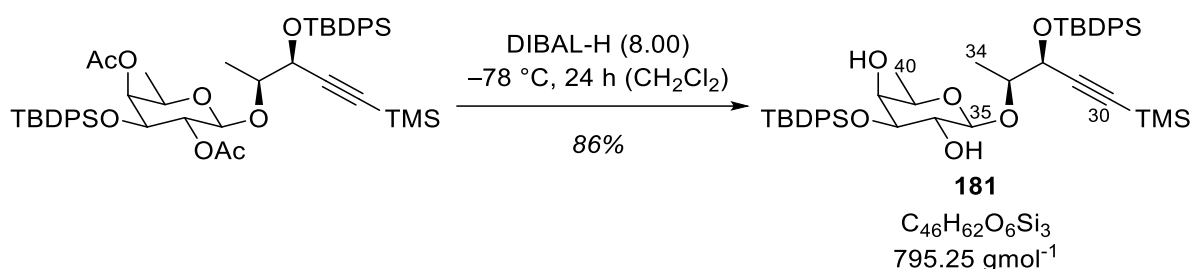
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.09 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.97 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 0.98 (d, ³ $J = 6.5$ Hz, 3 H, CH₃-40), 1.05 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.30 (d, ³ $J = 6.3$ Hz, 3 H, CH₃-34), 1.46 [s, 3 H, CH₃COOCH-36], 2.12 [s, 3 H, CH₃COOCH-38], 3.05 (q, ³ $J = 6.5$ Hz, 1 H, CH-39), 3.42 (d, ³ $J = 8.3$ Hz, 1 H, CH-35), 3.38-3.45 (m, 1 H, CH-33), 3.59 (dd, ³ $J = 9.9$, 3.3 Hz, 1 H, CH-37), 4.19 (d, ³ $J = 3.9$ Hz, 1 H, CH-32), 4.78 (d, ³ $J = 3.3$ Hz, 1 H, CH-38), 5.05 (*virt. t.*, ³ $J \approx ^3J = 9.0$ Hz, 1 H, CH-36), 7.23-7.26 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.30-7.48 (m, 10 H, CH_{Ar}), 7.56-7.57 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.61-7.64 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7.70-7.72 (m, 2 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -0.1 [q, Si(CH₃)₃], 15.9 (q, CH₃-34), 16.5 (q, CH₃-40), 19.4 [s, C(CH₃)₃], 21.1 [q, CH₃COOCH-36], 21.1 [q, CH₃COOCH-38], 26.7 [q, C(CH₃)₃], 27.0 [q, C(CH₃)₃], 66.4 (d, CH-32), 69.2 (d, CH-39), 71.4 (d, CH-36), 72.3 (d, CH-

37), 73.3 (d, CH-38), 77.4 (d, CH-33), 91.4 (s, C-30), 100.8 (d, CH-35), 103.5 (s, C-31), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH_{Ar}), 130.2 (d, CH_{Ar}), 132.2 (s, C_{Ar}), 132.8 (s, C_{Ar}), 133.4 (s, C_{Ar}), 133.6 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}), 169.2 [s, CH₃COOCH-36], 170.8 [s, CH₃COOCH-38].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[33b]

Diol 181



Eine Lösung von 1.33 g Glykosid **179** (1.51 mmol, 1.00 Äq.) in 11 mL Dichlormethan wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 12.1 mL einer Lösung von Di-*iso*-butylaluminiumhydrid in Dichlormethan (1.0 M, 12.1 mmol, 8.00 Äq.) innerhalb von acht Minuten zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und die Reaktion daraufhin durch Zugabe von 21 mL Kaliumnatriumtartrat-Lösung und anschließendes Erwärmen auf Raumtemperatur beendet. Die wässrige Phase wurde mit $3 \times 50\text{ mL}$ Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (600 mL SiO₂, P/E = 5/1 → 3/1) aufgereinigt und 1.03 g Diol **181** (1.30 mmol, 86%) wurden als farbloser, feinkristalliner Feststoff erhalten.

DC: $R_f = 0.61$ (P/E = 2/1), [UV, KMnO₄].

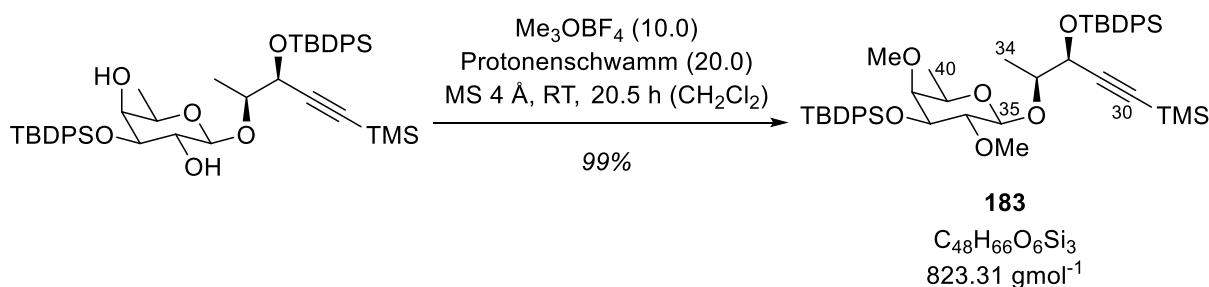
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.03 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 1.06 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.09 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.22 (d, $^3J = 6.5\text{ Hz}$, 3 H, CH₃-40), 1.35 (d, $^3J = 6.3\text{ Hz}$, 3 H, CH₃-34), 2.26 (s, br, 1 H, CH-36-OH), 2.50 (s, br, 1 H, CH-38-OH), 3.11 (q, $^3J = 6.5\text{ Hz}$, 1 H, CH-39), 3.26 (d $^3J = 3.5\text{ Hz}$, 1 H, CH-38), 3.51 (dd, $^3J = 9.0, 3.5\text{ Hz}$, 1 H, CH-37), 3.61-3.66 (m, 2 H, CH-33, CH-36), 3.69 (d, $^3J = 7.8\text{ Hz}$, 1 H, CH-35), 4.37 (d, $^3J = 4.5\text{ Hz}$, 1 H, CH-32), 7.28-7.46 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.66-7.71 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7.73-7.75 (m, 4 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -0.3 [q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 16.5 (q, CH_3 -40), 16.7 (q, CH_3 -34), 19.4 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 19.6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.1 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.1 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 66.7 (d, CH -32), 70.0 (d, CH -39), 71.9 (d, CH -36*), 71.9 (d, CH -38*), 75.6 (d, CH -37), 77.3 (d, CH -33), 92.0 (s, C -30), 102.7 (d, CH -35), 104.1 (s, C -31), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 127.9 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH_{Ar}), 133.3 (s, C_{Ar}), 133.4 (s, C_{Ar}), 133.5 (s, C_{Ar}), 133.8 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}).

*Signale vertauschbar.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[33b]

Methylether 183



In 70 mL Dichlormethan wurden 4.50 g ausgeheiztes, gepulvertes Molsieb 4 Å, 9.42 g Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (63.7 mmol, 10.0 Äq.) und 27.3 g 1,8-Bis(*N,N*-dimethylamino)naphthalin (127 mmol, 20.0 Äq.) suspendiert und das Reaktionsgemisch mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt. Die Suspension wurde für 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung von 5.07 g Diol **181** (6.37 mmol, 1.00 Äq.) in 65 mL Dichlormethan zugegeben. Daraufhin wurde die gelbe Suspension für weitere 20.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 100 mL Ethylacetat zugegeben, das Reaktionsgemisch wurde über Celite[®] filtriert und mit 200 mL Ethylacetat nachgespült. Die organische Phase wurde mit 250 mL Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen und die wässrige Phase mit 4×200 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit 150 mL Natriumhydrogensulfat-Lösung (0.25 M), 80 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 50 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (600 mL SiO_2 , P/E = 10/1 \rightarrow 5/1)

aufgereinigt und 5.17 g Methylether **183** (6.29 mmol, 99%) wurden als farbloser, feinkristalliner Feststoff erhalten.

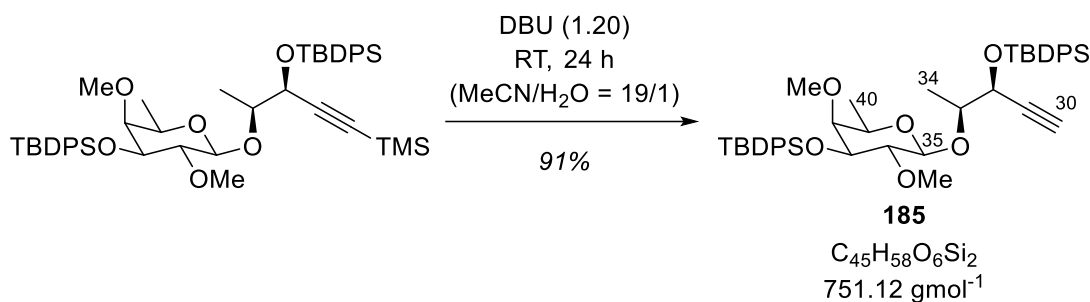
DC: $R_f = 0.54$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO_4].

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.05 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.05 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.07 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.04-1.09 (m, 3 H, CH_3 -40), 1.32 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 3 H, CH_3 -34), 2.70 (d, $^3J = 3.0$ Hz, 1 H, CH-38), 2.93 (q, $^3J = 6.4$ Hz, 1 H, CH-39), 3.15 (dd, $^3J = 9.5$, 7.6 Hz, 1 H, CH-36), 3.22 (s, 3 H, CH_3 -36-OCH₃), 3.41 (s, 3 H, CH_3 -38-OCH₃), 3.50 (dd, $^3J = 9.5$, 3.0 Hz, 1 H, CH-37), 3.54 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 1 H, CH-35), 3.58 (qd, $^3J = 6.3$, 4.3 Hz, 1 H, CH-33), 4.40 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 1 H, CH-32), 7.27-7.29 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.32-7.44 (m, 10 H, CH_{Ar}), 7.63-7.65 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.70-7.74 (m, 6 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -0.2 [q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 16.3 (q, CH_3 -34), 16.7 (q, CH_3 -40), 19.4 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 19.6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.1 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.2 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 60.4 (q, CH_3 -36-OCH₃), 62.2 (q, CH_3 -38-OCH₃), 66.2 (d, CH-32), 69.8 (d, CH-39), 76.2 (d, CH-33*), 76.2 (d, CH-37*), 80.9 (d, CH-36), 82.1 (d, CH-38), 90.9 (s, C-30), 102.8 (d, CH-35), 104.3 (s, C-31), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 129.5 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 133.6 (s, C_{Ar}), 133.6 (s, C_{Ar}), 134.3 (s, C_{Ar}), 134.6 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}).

*Signale vertauschbar.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[33b]

Alkin **185**

Eine Lösung von 1.35 g Methylether **183** (1.64 mmol, 1.00 Äq.) in 16.5 mL Acetonitril wurde mit 0.9 mL Wasser versetzt. Anschließend wurden 0.30 mL 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en (0.30 g, 1.96 mmol, 1.20 Äq.) zugegeben und die Suspension wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (200 g SiO_2 , P/E = 9/1) aufgereinigt. Es wurden 1.12 g Alkin **185** (1.49 mmol, 91%) als gelbliches Öl erhalten.

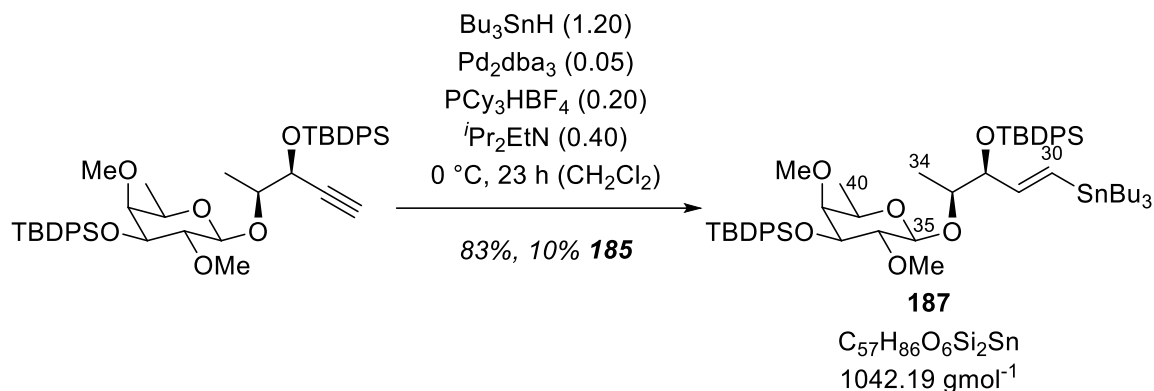
DC: $R_f = 0.31$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO_4].

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.05 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3 H, CH_3 -40), 1.07 [s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.34 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 3 H, CH_3 -34), 2.28 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H, CH-30), 2.69 (d, $^3J = 2.9$ Hz, 1 H, CH-38), 2.87 (q, $^3J = 6.4$ Hz, 1 H, CH-39), 3.12 (dd, $^3J = 9.6$, 7.6 Hz, 1 H, CH-36), 3.18 (s, 3 H, CH-36– OCH_3), 3.34 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 1 H, CH-35), 3.42 (s, 3 H, CH-38– OCH_3), 3.44–3.46 (m, 1 H, CH-37), 3.46–3.50 (m, 1 H, CH-33), 4.43 (dd, $^3J = 4.0$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H, CH-32), 7.27–7.29 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.33–7.43 (m, 10 H, CH_{Ar}), 7.62–7.64 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.70–7.74 (m, 6 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 15.9 (q, CH_3 -34), 16.7 (q, CH_3 -40), 19.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 19.6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.0 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.2 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 60.4 (q, CH-36– OCH_3), 62.1 (q, CH-36– OCH_3), 65.6 (d, CH-32), 69.8 (d, CH-39), 74.2 (d, CH-30), 76.2 (d, CH-33*), 76.3 (d, CH-37*), 80.7 (d, CH-36), 82.1 (d, CH-38), 82.2 (s, C-31), 102.9 (d, CH-35), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 129.5 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 133.3 (s, C_{Ar}), 133.5 (s, C_{Ar}), 134.3 (s, C_{Ar}), 134.5 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}).

*Signale vertauschbar.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[33b]

Stannan **187**

Es wurden 84.5 mg Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0)-Chloroform-Addukt (81.6 μmol , 0.05 Äq.) in 10 mL Dichlormethan gelöst und die resultierende tiefrote Lösung mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt. Dann wurden 120 mg Tricyclohexylphosphonium-tetrafluoroborat (326 μmol , 0.20 Äq.) und 111 μL Ethyldi-*iso*-propylamin (84.4 mg, 653 μmol , 0.40 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die rote Farbe der Lösung verblasste. Anschließend wurde eine Lösung von 1.23 g Alkin **185** (1.63 mmol, 1.00 Äq.) in 5 mL Dichlormethan zugegeben und das Reaktionsgemisch auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Daraufhin wurden 527 μL Tributylstannan (570 mg, 1.96 mmol, 1.20 Äq.) zugegeben und die Lösung wurde für 23 Stunden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, woraufhin das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (200 g SiO_2 , P/E = 15/1 \rightarrow 9/1) aufgereinigt und 1.41 g Stannan **187** (1.35 mmol, 83%) wurden als gelbliches Öl erhalten. Außerdem wurden 117 mg Alkin **185** (156 μmol , 10%) reisoliert.

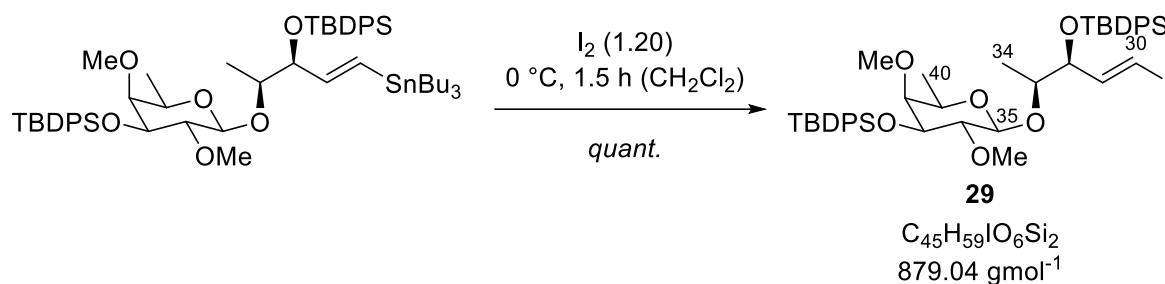
DC: $R_f = 0.72$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO_4].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.82-0.90 {m, 15 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$ }, 1.00 (d, $^3J = 6.5\text{ Hz}$, 3 H, CH_3 -40), 1.07 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.08 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.05-1.08 (m, 3 H, CH_3 -34), 1.19-1.33 {m, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ }, 1.44-1.51 [m, 6 H, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 2.64 (d, $^3J = 3.0\text{ Hz}$, 1 H, CH-38), 2.81 (q, $^3J = 6.5\text{ Hz}$, 1 H, CH-39), 3.09-3.14 (m, 1 H, CH-36), 3.21 (s, 3 H, CH_3 -OCH₃), 3.38 (s, 3 H, CH_3 -OCH₃), 3.36-3.41 (m, 2 H, CH-33, CH-35), 3.46-3.50 (m, 1 H, CH-37), 4.29 (*virt. t.*, $^3J \approx ^3J = 4.2\text{ Hz}$, 1 H, CH-32), 6.05 (dd, $^3J = 19.2, 4.2\text{ Hz}$, 1 H, CH-31), 6.29 (d, $^3J = 19.2\text{ Hz}$, 1 H, CH-30), 7.28-7.30 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.32-7.43 (m, 10 H, CH_{Ar}), 7.60-7.64 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7.71-7.74 (m, 4 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 9.6 {t, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$ }, 13.9 {q, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$ }, 15.7 (q, CH_3 -34), 16.7 (q, CH_3 -40), 19.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 19.6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.2 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.4 {t, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ }, 29.3 [t, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 60.5 (q, CH -36– OCH_3), 62.1 (q, CH -38– OCH_3), 69.7 (d, CH -39), 75.8 (d, CH -32), 76.3 (d, CH -37), 77.4 (d, CH -33), 81.0 (d, CH -36), 82.2 (d, CH -38), 103.0 (d, CH -35), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 128.8 (d, CH -30), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 134.2 (s, C_{Ar}), 134.2 (s, C_{Ar}), 134.5 (s, C_{Ar}), 134.6 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}), 145.7 (d, CH -31).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[33b]

Iodid **29**



Zu einer Lösung von 237 mg Stannan **187** (228 μmol , 1.00 Äq.) wurden bei 0 °C 69.3 mg Iod (273 μmol , 1.20 Äq.) zugegeben und die Lösung anschließend für 90 Minuten gerührt. Dann wurden 15 mL Natriumthiosulfat-Lösung und 5 mL Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit 3 \times 50 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (40 mL SiO_2 , P/E = 15/1) aufgereinigt und 200 mg Iodid **29** (228 μmol , *quant.*) wurden als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.48$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO_4].

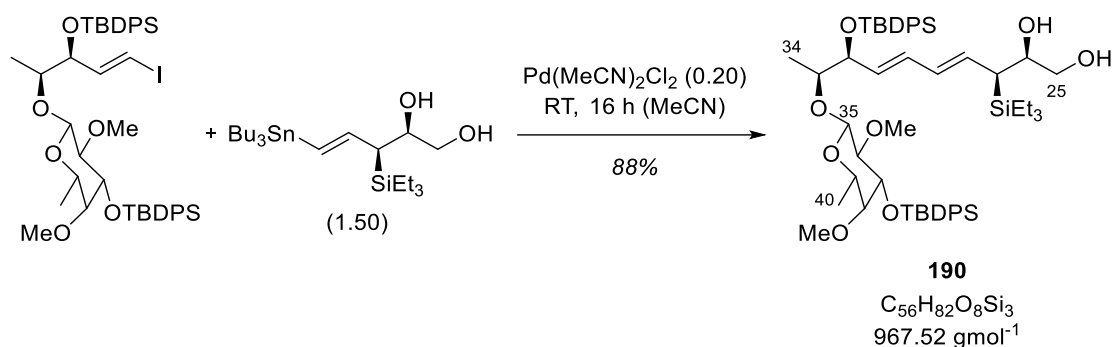
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 1.00 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3 H, CH_3 -40), 1.06 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.08 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.10 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3 H, CH_3 -34), 2.64 (d, $^3J = 2.9$ Hz, 1 H, CH -38), 2.85 (q, $^3J = 6.4$ Hz, 1 H, CH -39), 3.11 (dd, $^3J = 9.6$, 7.7 Hz, 1 H, CH -36), 3.20 (s, 3 H, CH -36– OCH_3), 3.35–3.37 (m, 2 H, CH -33, CH -35), 3.38 (s, 3 H, CH -36– OCH_3), 3.47–3.50 (m, 1 H, CH -37), 4.24 (ddd, $^3J = 5.2$, 4.0 Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H, CH -32), 6.23 (dd,

$^3J = 14.4$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H, CH-30), 6.60 (dd, $^3J = 14.4$, 5.2, 1 H, CH-31), 7.27-7.32 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.33-7.45 (m, 10 H, CH_{Ar}), 7.56-7.62 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7.71-7.74 (m, 4 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 15.5 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 19.5 [s, C(CH₃)₃], 19.5 [s, C(CH₃)₃], 27.1 [q, C(CH₃)₃], 27.2 [q, C(CH₃)₃], 60.7 (q, CH-36–OCH₃), 62.1 (q, CH-38–OCH₃), 69.9 (d, CH-39), 75.9 (d, CH-32), 76.3 (d, CH-37), 76.6 (d, CH-33), 77.6 (d, CH-30), 80.9 (d, CH-36), 82.0 (d, CH-38), 102.9 (d, CH-35), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH_{Ar}), 133.3 (s, C_{Ar}), 133.7 (s, C_{Ar}), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.5 (s, C_{Ar}), 135.9 (d, CH_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}), 144.2 (d, CH-31).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[33b]

Diol 190



Eine Lösung von 392 mg [1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen]dichloropalladium(II) (535 μmol , 0.20 Äq.) in 10 mL Acetonitril wurde unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 2.03 g Stannan **36** (4.01 mmol, 1.50 Äq.) in 15 mL Acetonitril versetzt. Es wurden 2.35 g Vinyljodid **29** (2.68 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (350 mL SiO₂, P/E = 2/1 \rightarrow 1/1) aufgereinigt und 2.27 g Diol **190** (2.34 mmol, 88%) wurden als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.27$ (P/E = 1/1), [UV, KMnO₄].

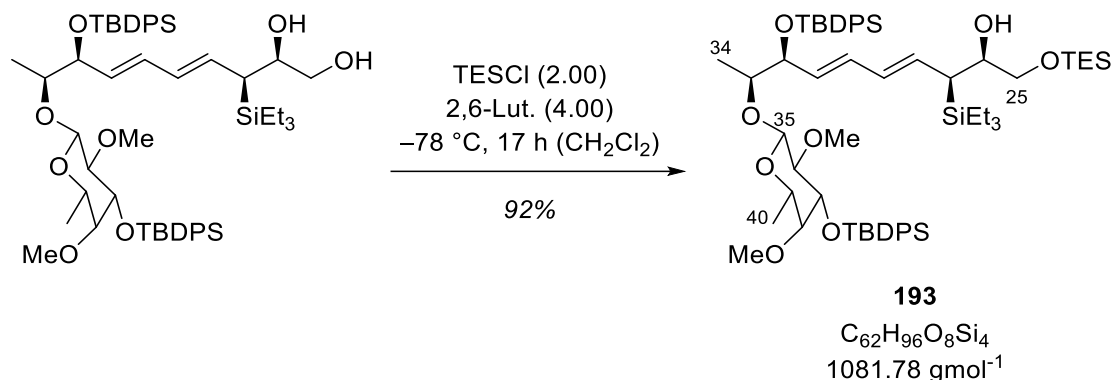
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.63 [q, $^3J = 7.7$ Hz, 6 H, Si(CH₂CH₃)₃], 0.98 [t, $^3J = 7.7$ Hz, 9 H, Si(CH₂CH₃)₃], 1.03 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3 H, CH₃-40), 1.05 [s, 9 H,

$C(CH_3)_3$], 1.08 [s, 9 H, $C(CH_3)_3$], 1.11 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3 H, CH_3 -34), 1.81 (s, br, 1 H, CH_2 -25-OH), 1.97 (dd, $^3J = 10.7, 9.1$ Hz, 1 H, CH-27), 2.08 (s, br, 1 H, CH -26-OH), 2.68 (d, $^3J = 3.0$ Hz, 1 H, CH-38), 2.89 (q, $^3J = 6.5$ Hz, 1 H, CH-39), 3.12 (dd, $^3J = 9.7, 7.7$ Hz, 1 H, CH-36), 3.16 (s, 3 H, CH -36-OCH₃), 3.36-3.43 (m, 1 H, CHH -25), 3.40 (s, 3 H, CH -38-OCH₃), 3.45-3.53 (m, 3 H, CH-33, CH-35, CH-37), 3.66 (dd, $^2J = 10.9$ Hz, $^3J = 2.9$ Hz, 1 H, CHH -25), 3.81-3.86 (m, 1 H, CH-26), 4.25-4.28 (m, 1 H, CH-32), 5.34 (dd, $^3J = 14.4, 10.7$ Hz, 1 H, CH-28), 5.57 (dd, $^3J = 15.0, 6.1$ Hz, 1 H, CH-31), 5.88 (dd, $^3J = 14.4, 10.4$ Hz, 1 H, CH-29), 6.00 (dd, $^3J = 15.0, 10.4$ Hz, 1 H, CH-30), 7.27-7.46 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.58-7.64 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7.71-7.75 (m, 4 H, CH_{Ar}).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ [ppm] = 3.5 [t, $Si(CH_2CH_3)_3$], 7.7 [q, $Si(CH_2CH_3)_3$], 15.7 (q, CH_3 -34), 16.7 (q, CH_3 -40), 19.5 [s, $C(CH_3)_3$], 19.6 [s, $C(CH_3)_3$], 27.2 [q, $C(CH_3)_3$], 36.4 (d, CH-27), 60.4 (q, CH -36-OCH₃), 62.1 (q, CH -38-OCH₃), 67.0 (t, CH_2 -25), 69.8 (d, CH-39), 73.2 (d, CH-26), 74.3 (d, CH-32), 76.3 (d, CH-37), 77.8 (d, CH-33), 81.0 (d, CH-36), 82.1 (d, CH-38), 103.2 (d, CH-35), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 128.9 (d, CH-31), 129.5 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 130.5 (d, CH-29), 130.8 (d, CH-28), 132.0 (d, CH-30), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.3 (s, C_{Ar}), 134.3 (s, C_{Ar}), 134.5 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[40]

Alkohol 193



Eine Lösung von 2.22 g Diol **190** (2.30 mmol, 1.00 Äq.) in 35 mL Dichlormethan wurde bei -78 °C mit 1.07 mL 2,6-Lutidin (986 mg, 9.20 mmol, 4.00 Äq.) und 771 µL Triethylsilylchlorid (693 mg, 4.60 mmol, 2.00 Äq.) versetzt und anschließend für 17 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 90 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit 3 × 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und dekantiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (250 mL SiO₂, P/E = 20/1 → 5/1) aufgereinigt und 2.29 g Alkohol **193** (2.11 mmol, 92%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.54$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO₄].

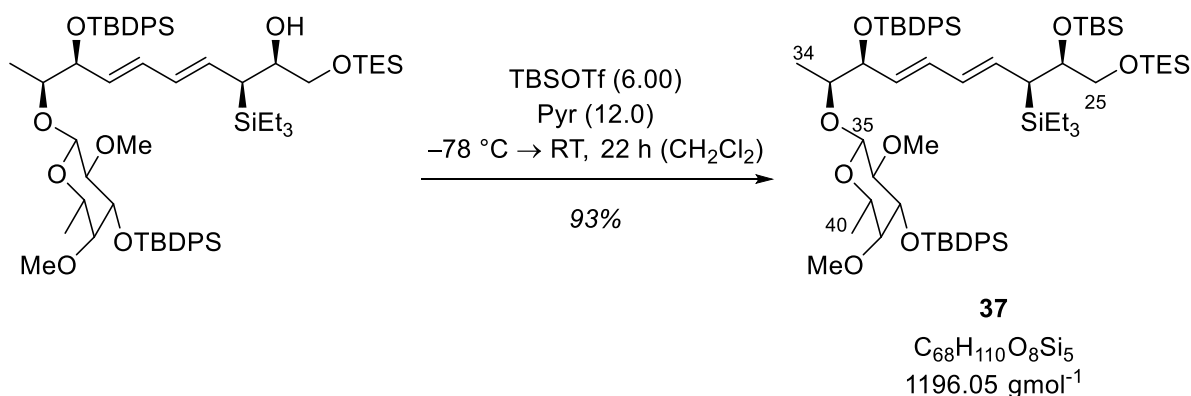
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.57-0.67 [m, 12 H, Si(CH₂CH₃)₃], 0.95 [t, ³J = 8.0 Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃], 0.98 [t, ³J = 8.0 Hz, 9 H, CHSi(CH₂CH₃)₃], 1.03 (d, ³J = 6.4 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.06 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.08 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.12 (d, ³J = 6.4 Hz, 3 H, CH₃-34), 1.93 (*virt.* t, ³J ≈ ³J = 10.3 Hz, 1 H, CH-27), 2.60 (d, ³J = 3.8 Hz, 1 H, OH), 2.67 (d, ³J = 2.9 Hz, 1 H, CH-38), 2.87 (q, ³J = 6.4 Hz, 1 H, CH-39), 3.11 (dd, ³J = 9.6, 7.7 Hz, 1 H, CH-36), 3.17 (s, 3 H, CH-36-OCH₃), 3.30 (dd, ²J = 9.9 Hz, ³J = 7.4 Hz, 1 H, CHH-25), 3.39 (s, 3 H, CH-38-OCH₃), 3.43-3.52 (m, 3 H, CH-33, CH-35, CH-37), 3.63 (dd, ²J = 9.9 Hz, ³J = 2.9 Hz, 1 H, CHH-25), 3.75-3.80 (m, 1 H, CH-26), 4.25-4.27 (m, 1 H, CH-32), 5.36 (dd, ³J = 15.0, 10.3 Hz, 1 H, CH-28), 5.55 (dd, ³J = 15.2, 6.3 Hz, 1 H, CH-31), 5.85 (dd, ³J = 15.0, 10.4 Hz, 1 H, CH-29), 6.00 (dd, ³J = 15.2, 10.4 Hz, 1 H, CH-30), 7.27-7.45 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.60-7.65 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7.72-7.75 (m, 4 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.6 [t, CHSi(CH₂CH₃)₃], 4.5 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 6.9 [q, OSi(CH₂CH₃)₃], 7.8 [q, CHSi(CH₂CH₃)₃], 15.6 (q, CH₃-34), 16.7 (q,

CH₃-40), 19.4 [s, C(CH₃)₃], 19.6 [s, C(CH₃)₃], 27.2 [q, C(CH₃)₃], 35.6 (d, CH-27), 60.4 (q, CH-36–OCH₃), 62.1 (q, CH-38–OCH₃), 67.2 (t, CH₂-25), 69.7 (d, CH-39), 72.9 (d, CH-26), 74.3 (d, CH-32), 76.3 (d, CH-37), 77.6 (d, CH-33), 80.9 (d, CH-36), 82.1 (d, CH-38), 103.0 (d, CH-35), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 128.0 (d, CH-31), 129.5 (d, CH-29), 129.5 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 132.0 (d, CH-28), 132.5 (d, CH-30), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.2 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 134.6 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[40]

Dien 37



Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 2.29 g Alkohol **193** (2.12 mmol, 1.00 Äq.) in 23 mL Dichlormethan wurden 2.05 mL Pyridin (2.01 g, 25.4 mmol, 12.0 Äq.) und 2.92 mL *tert*-Butyldimethylsilyltrifluormethylsulfonat (3.36 g, 12.7 mmol, 6.00 Äq.) gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter starkem Rühren innerhalb von 22 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von 70 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit 3×150 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (300 mL SiO₂, P/E = 20/1) aufgereinigt und 2.36 g Dien **37** (1.98 mmol, 93%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.74$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO₄].

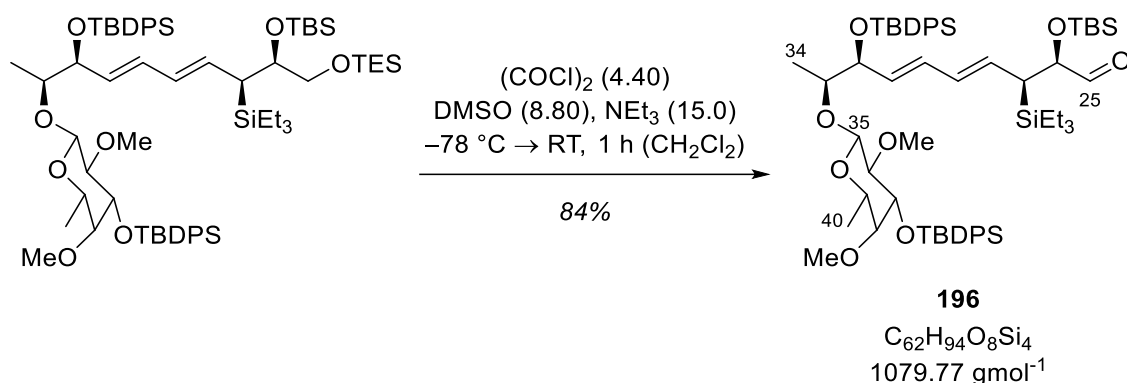
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.03 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.04 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.58 [q, ³J = 7.9 Hz, 6 H, OSi(CH₂CH₃)₃*], 0.60 [q, ³J = 7.9 Hz, 6 H, CHSi(CH₂CH₃)₃*], 0.86 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 0.95 [t, ³J = 7.9 Hz, 9 H, OSi(CH₂CH₃)₃*], 0.95 [t, ³J = 7.9 Hz, 9 H, CHSi(CH₂CH₃)₃*], 1.01 (d, ³J = 6.3 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.05 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.07 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.10 (d, ³J = 6.5 Hz, 3 H, CH₃-34), 2.08 (dd, ³J = 11.0, 3.6 Hz, 1 H, CH-27), 2.65 (d, ³J = 3.0 Hz, 1 H, CH-38), 2.85 (q, ³J = 6.3 Hz, 1 H, CH-39), 3.10 (dd, ³J = 9.6, 7.7 Hz, 1 H, CH-36), 3.18 (s, 3 H, CH-36-OCH₃), 3.38 (s, 3 H, CH-38-OCH₃), 3.40-3.45 (m, 2 H, CH-33, CH-35), 3.46-3.53 (m, 3 H, CH₂-25, CH-37), 3.83-3.88 (m, 1 H, CH-26), 4.23-4.25 (m, 1 H, CH-32), 5.54 (dd, ³J = 15.3, 11.5 Hz, 1 H, CH-31), 5.52-5.59 (m, 1 H, CH-28), 5.84 (dd, ³J = 14.9, 10.5 Hz, 1 H, CH-29), 6.05 (dd, ³J = 15.3, 10.5 Hz, 1 H, CH-30), 7.27-7.45 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.60-7.65 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7.71-7.74 (m, 4 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.2 [q, Si(CH₃)], -4.2 [q, Si(CH₃)], 3.7 [t, CHSi(CH₂CH₃)₃], 4.5 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 7.0 [q, OSi(CH₂CH₃)₃], 7.9 [q, CHSi(CH₂CH₃)₃], 15.7 (q, CH₃-34), 16.7 (q, CH₃-40), 18.4 [s, C(CH₃)₃], 19.4 [s, C(CH₃)₃], 19.6 [s, C(CH₃)₃], 26.2 [q, C(CH₃)₃], 27.2 [q, C(CH₃)₃], 37.1 (d, CH-27), 60.5 (q, CH-36-OCH₃), 62.1 (q, CH-38-OCH₃), 66.6 (t, CH₂-25), 69.7 (d, CH-39), 74.3 (d, CH-32), 76.3 (d, CH-37), 76.4 (d, CH-26), 77.6 (d, CH-33), 80.9 (d, CH-36), 82.1 (d, CH-38), 103.0 (d, CH-35), 127.4 (d, CH_{Ar}*), 127.5 (d, CH_{Ar}*), 127.6 (d, CH_{Ar}, CH-31*), 129.5 (d, CH_{Ar}*), 129.6 (d, CH-29*), 129.6 (d, CH_{Ar}*), 129.7 (d, CH_{Ar}*), 129.7 (d, CH_{Ar}*), 132.8 (d, CH-30), 133.4 (d, CH-28), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.2 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 134.6 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}).

*Signale vertauschbar.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[40]

Aldehyd 196



Eine Lösung von 1.24 mL Dimethylsulfoxid (1.36 g, 17.4 mmol, 8.80 Äq.) in 10 mL Dichlormethan wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise mit 746 μL Oxalylchlorid (1.10 g, 8.69 mmol, 4.40 Äq.) versetzt. Nach 50 Minuten wurde eine Lösung von 2.36 g Dien **37** (1.98 mmol, 1.00 Äq.) in 10 mL Dichlormethan innerhalb von zehn Minuten zugetropft und daraufhin das Reaktionsgemisch für 1.5 Stunden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Dann wurde die Lösung wieder auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, 4.11 mL Triethylamin (3.00 g, 29.6 mmol, 15.0 Äq.) zugegeben, das Kältebad entfernt und anschließend innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 220 mL Ammoniumchlorid-Lösung geschüttet und die wässrige Phase mit $3 \times 200\text{ mL}$ Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (350 mL SiO_2 , P/E = 15/1 \rightarrow 5/1) aufgereinigt und 1.79 g Aldehyd **196** (1.66 mmol, 84%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.53$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO_4].

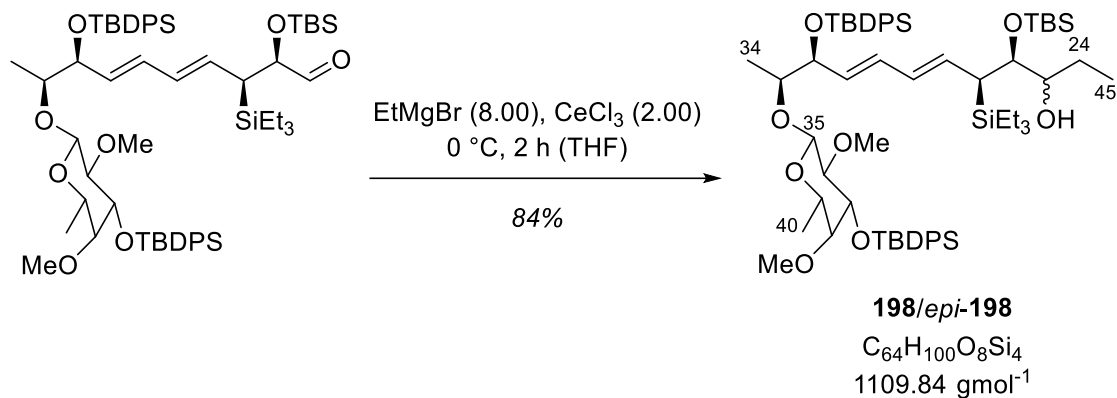
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.06 [s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.06 [s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.59 [q, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.92 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 0.95 [t, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.02 [d, $^3J = 6.4\text{ Hz}$, 3 H, CH_3 -40], 1.05 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.08 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.10 [d, $^3J = 6.4\text{ Hz}$, 3 H, CH_3 -34], 2.22 [dd, $^3J = 10.7, 4.7\text{ Hz}$, 1 H, CH-27], 2.66 [d, $^3J = 3.0\text{ Hz}$, 1 H, CH-38], 2.87 [q, $^3J = 6.4\text{ Hz}$, 1 H, CH-39], 3.11 [dd, $^3J = 9.6, 7.7\text{ Hz}$, 1 H, CH-36], 3.18 [s, 3 H, CH-36- OCH_3], 3.39 [s, 3 H, CH-38- OCH_3], 3.41-3.44 (m, 2 H, CH-33, CH-35), 3.47-3.51 (m, 1 H, CH-37), 4.12 [dd, $^3J = 4.7, 1.8\text{ Hz}$, 1 H, CH-26], 4.24-4.27 (m, 1 H, CH-32), 5.51 [dd, $^3J = 15.0, 10.7\text{ Hz}$, 1 H, CH-28], 5.59 [dd, $^3J = 15.2, 6.0\text{ Hz}$, 1 H, CH-31], 5.91 [dd, $^3J = 15.0, 10.5\text{ Hz}$, 1 H, CH-29], 6.05 [dd, $^3J = 15.2, 10.5\text{ Hz}$, 1 H, CH-30], 7.28-

7.45 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.59-7.64 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7.71-7.74 (m, 4 H, CH_{Ar}), 9.55 (d, ³J = 1.8 Hz, 1 H, CH-25).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.4 [q, Si(CH₃)], -4.3 [q, Si(CH₃)], 3.6 [t, Si(CH₂CH₃)₃], 7.7 [q, Si(CH₂CH₃)₃], 15.8 (q, CH₃-34), 16.7 (q, CH₃-40), 18.4 [s, C(CH₃)₃], 19.5 [s, C(CH₃)₃], 19.6 [s, C(CH₃)₃], 26.1 [q, C(CH₃)₃], 27.2 [q, C(CH₃)₃], 27.2 [q, C(CH₃)₃], 36.0 (d, CH-27), 60.5 (q, CH-36-OCH₃), 62.1 (q, CH-38-OCH₃), 69.7 (d, CH-39), 74.2 (d, CH-32), 76.3 (d, CH-37), 77.7 (d, CH-33), 80.7 (d, CH-26), 80.9 (d, CH-36), 82.1 (d, CH-38), 103.2 (d, CH-35), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 129.2 (d, CH-31), 129.5 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 130.3 (d, CH-29), 131.2 (d, CH-28), 132.0 (d, CH-30), 134.0 (s, C_{Ar}), 134.2 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 134.5 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}), 203.6 (d, CH-25).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[40]

Alkohol 198/*epi*-198



609 mg Cer(III)-chlorid (2.47 mmol, 2.00 Äq.) wurden mit einer Lösung von 1.33 g Aldehyd **196** (1.24 mmol, 1.00 Äq.) in 25 mL Tetrahydrofuran versetzt und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden innerhalb von 40 Minuten tropfenweise 9.88 mL Ethylmagnesiumbromid-Lösung (1.0 M in Tetrahydrofuran, 9.88 mmol, 8.00 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 1.5 Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 50 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet und die wässrige Phase mit 3 × 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (550 mL SiO₂,

P/E = 10/1 → 5/1) aufgereinigt und 1.15 g Alkohol **198/epi-198** (1.03 mmol, 84%) wurden als farbloses Öl erhalten.

Diastereomerenverhältnis: d.r. [**198 (A)**/*epi*-**198 (B)**] ≈ 5/1.

DC: $R_f = 0.36$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO₄].

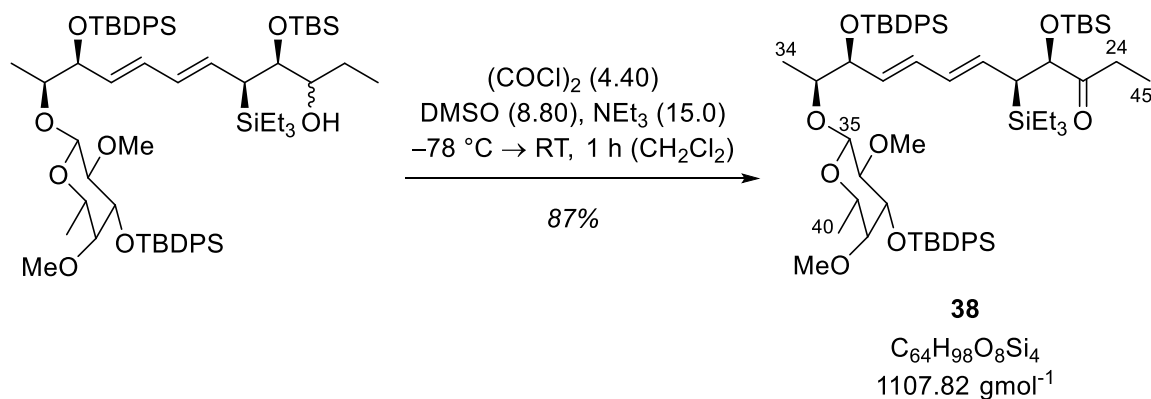
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.07 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.09 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.63 [q, ³ $J = 7.9$ Hz, 6 H, Si(CH₂CH₃)₃], 0.89 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 0.93 (dd, ³ $J = 11.2, 7.6$ Hz, 3 H, CH₃-45), 0.96 [t, ³ $J = 7.9$ Hz, 9 H, Si(CH₂CH₃)₃], 1.03 (d, ³ $J = 6.5$ Hz, 3 H, CH₃-40), 1.05 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.07 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.07-1.09 (m, 0.45 H, CH₃-34_B), 1.12 (d, ³ $J = 6.4$ Hz, 2.55 H, CH₃-34_A), 1.32-1.38 (m, 1 H, CHH-24), 1.54-1.59 (m, 1 H, CHH-24), 1.67 (d, ³ $J = 4.5$ Hz, 1 H, OH), 2.19 (dd, ³ $J = 10.8, 4.5$ Hz, 0.85 H, CH-27_A), 2.24-2.28 (m, 0.15 H, CH-27_B), 2.65 (d, ³ $J = 2.9$ Hz, 0.15 H, CH-38_B), 2.68 (d, ³ $J = 3.0$ Hz, 0.85 H, CH-38_A), 2.82-2.86 (m, 0.15 H, CH-39_B), 2.88 (q, ³ $J = 6.5$ Hz, 0.85 H, CH-39_A), 3.11 (dd, ³ $J = 9.6, 7.7$ Hz, 1 H, CH-36), 3.16 (s, 2.55 H, CH-36–OCH_{3-A}), 3.20 (s, 0.45 H, CH-36–OCH_{3-B}), 3.37-3.41 (m, 0.3 H, CH-33_B, CH-35_B), 3.39 (s, 0.45 H, CH-38–OCH_{3-B}), 3.40 (s, 2.55 H, CH-38–OCH_{3-A}), 3.46-3.51 (m, 3.7 H, CH-25, CH-33_A, CH-35_A, CH-37), 3.81 (*virt. t.*, ³ $J \approx 4.5$ Hz, 1 H, CH-26), 4.25 (dd, ³ $J = 6.3, 3.7$ Hz, 0.85 H, CH-32_A), 4.36 (*virt. t.*, ³ $J \approx 4.7$ Hz, 0.15 H, CH-32_B), 5.51-5.54 (m, 1.15 H, CH-28_B, CH-31), 5.57 (dd, ³ $J = 14.9, 10.8$ Hz, 0.85 H, CH-28_A), 5.83 (dd, ³ $J = 14.9, 10.4$ Hz, 1 H, CH-29), 6.02 (dd, ³ $J = 15.3, 10.4$ Hz, 1 H, CH-30), 7.28-7.45 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.59-7.65 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7.71-7.75 (m, 4 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.3 [q, Si(CH₃)], -3.4 [q, Si(CH₃)], 3.9 [t, Si(CH₂CH₃)_{3-A}], 4.2 [t, Si(CH₂CH₃)_{3-B}], 7.7 [q, Si(CH₂CH₃)_{3-B}], 8.0 [q, Si(CH₂CH₃)_{3-A}], 10.5 (q, CH₃-45), 15.7 (q, CH₃-34), 16.7 (q, CH₃-40), 18.4 [s, C(CH₃)₃], 19.4 [s, C(CH₃)₃], 19.6 [s, C(CH₃)₃], 26.2 [q, C(CH₃)₃], 26.3 (t, CH₂-24), 27.2 [q, C(CH₃)₃], 36.2 (d, CH-27), 60.4 (q, CH-36–OCH₃), 62.1 (q, CH-38–OCH₃), 69.8 (d, CH-39), 74.4 (d, CH-32), 76.3 (d, CH-37), 76.6 (d, CH-25), 77.4 (d, CH-33), 78.0 (d, CH-26), 80.9 (d, CH-36), 82.1 (d, CH-38), 103.0 (d, CH-35), 127.4 (d, CH_{Ar}*), 127.5 (d, CH_{Ar}*), 127.6 (d, CH_{Ar}*), 127.6 (d, CH_{Ar}*), 127.8 (d, CH-31*), 129.5 (d, CH_{Ar}[#]), 129.6 (d, CH_{Ar}[#]), 129.7 (d, CH_{Ar}[#]), 129.7 (d, CH_{Ar}[#]), 129.8 (d, CH-29[#]), 132.8 (d, CH-30), 133.3 (d, CH-28), 134.2 (s, C_{Ar}), 134.3 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 134.6 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}).

*#Signale vertauschbar.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[40]

Keton 38



Eine Lösung von 81.4 μL Dimethylsulfoxid (89.5 mg, 1.15 mmol, 8.80 Äq.) in 0.6 mL Dichlormethan wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 49.1 μL Oxalylchlorid (72.7 mg, 572 μmol , 4.40 Äq.) versetzt. Nach 30 Minuten wurde eine Lösung von 144 mg Alkohol **198/epi-198** (130 μmol , 1.00 Äq.) in 1.0 mL Dichlormethan zugegeben und daraufhin das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Dann wurden 271 μL Triethylamin (198 mg, 1.95 mmol, 15.0 Äq.) zugegeben, das Kältebad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch anschließend innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die Suspension auf 5 mL Ammoniumchlorid-Lösung geschüttet und die wässrige Phase mit $3 \times 5\text{ mL}$ Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (30 mL SiO_2 , P/E = 15/1) aufgereinigt und 125 mg Keton **38** (113 μmol , 87%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.57$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO_4].

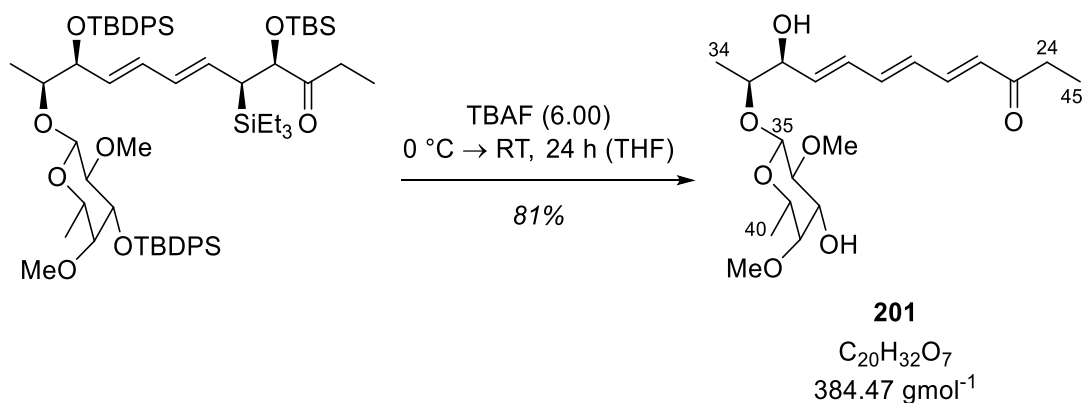
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.01 [s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.05 [s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.61 [q, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.91 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 0.95 [t, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.95-0.99 (m, 3 H, CH_3 -45), 1.02 (d, $^3J = 6.4\text{ Hz}$, 3 H, CH_3 -40), 1.05 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.08 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.11 (d, $^3J = 6.4\text{ Hz}$, 3 H, CH_3 -34), 2.09 (dd, $^3J = 11.1, 5.8\text{ Hz}$, 1 H, CH -27), 2.43 (dd, $^2J = 18.6\text{ Hz}$, $^3J = 7.3\text{ Hz}$, 1 H, CHH -24), 2.49 (dd, $^2J = 18.6\text{ Hz}$, $^3J = 7.3\text{ Hz}$, 1 H, CHH -24), 2.66 (d, $^3J = 3.0\text{ Hz}$, 1 H, CH -38), 2.87 (q, $^3J = 6.4\text{ Hz}$, 1 H, CH -39), 3.11 (dd, $^3J = 9.6, 7.7\text{ Hz}$, 1 H, CH -36), 3.17 (s, 3 H, CH -36- OCH_3),

3.39 (s, 3 H, CH-38-OCH₃), 3.42 (d, ³J = 7.7 Hz, 1 H, CH-35), 3.42-3.46 (m, 1 H, CH-33), 3.49 (dd, ³J = 9.6, 3.0 Hz, 1 H, CH-37), 4.19 (d, ³J = 5.8 Hz, 1 H, CH-26), 4.22-4.25 (m, 1 H, CH-32), 5.32 (dd, ³J = 14.9, 11.1 Hz, 1 H, CH-28), 5.56 (dd, ³J = 15.3, 6.2 Hz, 1 H, CH-31), 5.85 (dd, ³J = 14.9, 10.5 Hz, 1 H, CH-29), 6.01 (dd, ³J = 15.3, 10.5 Hz, 1 H, CH-30), 7.27-7.47 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.58-7.64 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7.71-7.74 (m, 4 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.6 [q, Si(CH₃)₃], -4.4 [q, Si(CH₃)₃], 3.3 [t, Si(CH₂CH₃)₃], 7.4 (q, CH₃-45), 7.8 [q, Si(CH₂CH₃)₃], 15.7 (q, CH₃-34), 16.7 (q, CH₃-40), 18.3 [s, C(CH₃)₃], 19.4 [s, C(CH₃)₃], 19.6 [s, C(CH₃)₃], 26.0 [q, C(CH₃)₃], 27.2 [q, C(CH₃)₃], 27.2 [q, C(CH₃)₃], 31.5 (t, CH₂-24), 38.4 (d, CH-27), 60.5 (q, CH-36-OCH₃), 62.1 (q, CH-38-OCH₃), 69.7 (d, CH-39), 74.2 (d, CH-32), 76.2 (d, CH-37), 77.6 (d, CH-33), 80.4 (d, CH-26), 80.9 (d, CH-36), 82.1 (d, CH-38), 103.0 (d, CH-35), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 128.7 (d, CH-31), 129.5 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 130.5 (d, CH-29), 130.8 (d, CH-28), 132.2 (d, CH-30), 134.0 (s, C_{Ar}), 134.2 (s, C_{Ar}), 134.3 (s, C_{Ar}), 134.5 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}), 213.8 (s, C-25).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[40]

Trienon 201



Eine Lösung von 30.0 mg Keton **38** (27.1 mmol, 1.00 Äq.) in 600 µL Tetrahydrofuran wurde bei 0 °C innerhalb von fünf Minuten tropfenweise mit 162 µL einer Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran (1.0 M, 162 µmol, 6.00 Äq.) versetzt, wobei sich die Lösung sofort über gelb und orangefarben nach rot färbte. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei 0 °C und dann für weitere 23 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurde es auf 10 mL Ammoniumchlorid-Lösung geschüttet und die wässrige Phase mit 5×25 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 25 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, diese wässrige Phase wurde mit 2×25 mL Ethylacetat extrahiert und alle vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (10 mL SiO₂, P/E = 1/1 → Ethylacetat) aufgereinigt und 8.4 mg Trienon **201** (21.8 μmol, 81%) wurden als farbloses Harz erhalten.

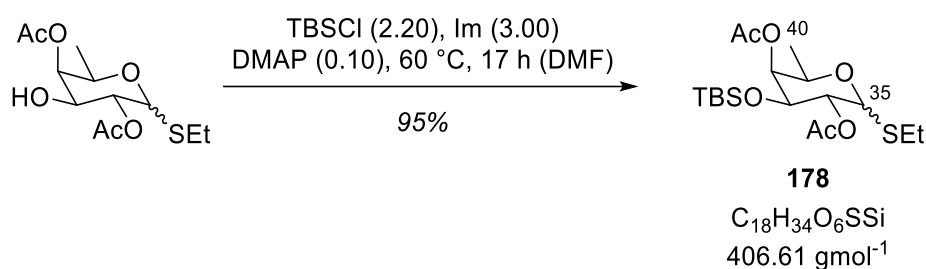
DC: $R_f = 0.29$ (Ethylacetat), [UV, KMnO₄].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.11 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3 H, CH₃-45), 1.25 (d, $^3J = 6.2$ Hz, 3 H, CH₃-34), 1.34 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3 H, CH₃-40), 2.36 (s, 1 H, OH-37), 2.58 (q, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, CH₂-24), 3.18 (dd, $^3J = 9.6, 7.8$ Hz, 1 H, CH-36), 3.28 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 1 H, CH-38), 3.52-3.58 (m, 2 H, CH-33, CH-39), 3.59-3.63 (m, 1 H, CH-37), 3.61 (s, 3 H, CH-38-OCH₃), 3.67 (s, 3 H, CH-36-OCH₃), 3.86 (s, 1 H, OH-32), 4.05-4.08 (m, 1 H, CH-32), 4.40 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, CH-35), 5.85 (dd, $^3J = 15.1, 6.3$ Hz, 1 H, CH-31), 6.19 (d, $^3J = 15.5$ Hz, 1 H, CH-26), 6.32 (dd, $^3J = 14.9, 11.2$ Hz, 1 H, CH-28), 6.47 (dd, $^3J = 15.1, 10.9$ Hz, 1 H, CH-30), 6.59 (dd, $^3J = 14.9, 10.9$ Hz, 1 H, CH-29), 7.18 (dd, $^3J = 15.5, 11.2$ Hz, 1 H, CH-27).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8.4 (q, CH₃-45), 17.0 (q, CH₃-40), 18.4 (q, CH₃-34), 34.1 (t, CH₂-24), 61.5 (q, CH-36-OCH₃), 62.7 (q, CH-38-OCH₃), 71.0 (d, CH-39), 74.8 (d, CH-37), 76.9 (d, CH-32), 82.1 (d, CH-33*), 82.2 (d, CH-38*), 82.5 (d, CH-36), 104.1 (d, CH-35), 129.5 (d, CH-26), 131.0 (d, CH-28), 131.6 (d, CH-30), 135.9 (d, CH-31), 140.6 (d, CH-29), 142.0 (d, CH-27), 201.2 (s, C-25).

* Signale vertauschbar.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[40]

(3*R*,4*S*,5*S*,6*R*)-3,5-Bisacetoxy-2-(ethylthio)-6-methyl-4-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-tetrahydro-2*H*-pyran (178)

Eine Lösung von 7.00 g Alkohol **24** (23.9 mmol, 1.00 Äq.) in 24 mL *N,N*-Dimethylformamid wurde mit 7.94 g *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (52.7 mmol, 2.20 Äq.), 4.89 g Imidazol (71.8 mmol, 3.00 Äq.) und 293 mg 4-(Dimethylamino)pyridin (2.39 mmol, 0.10 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 17 Stunden bei 60 °C gerührt und die Reaktion nach dem Abkühlen durch Zugabe von 50 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit 4 × 60 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und dekantiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (500 mL SiO₂, P/E = 10/1 → 5/1) aufgereinigt. Es wurden 9.29 g Silylether **178** (22.8 mmol, 95%) als gelbliches Öl (α) und gelblicher Feststoff (β) erhalten.

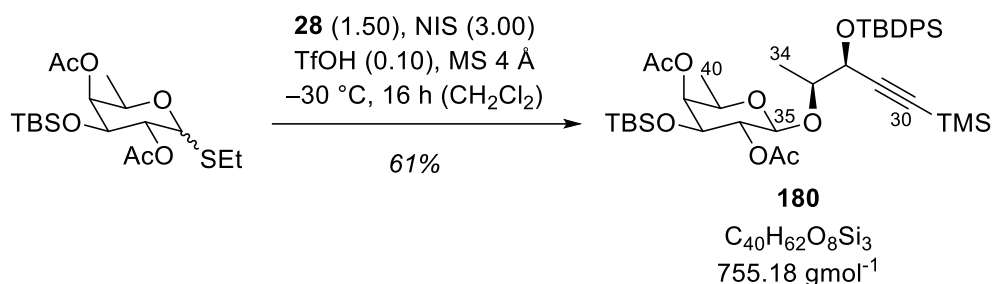
Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +98.0$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2958 (m) 2931 (m) 2888 (w) 2858 (m) ($\nu_{\text{as,s C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$), 1747 (vs) ($\nu \text{C=O}$), 1372 (m) ($\nu \text{C-H}$), 1228 (vs) 1127 (s) 1067 (vs) ($\nu \text{C-O}$).

 α -Anomer

DC: $R_f = 0.76$ (P/E = 2/1), [KMnO₄, CAM].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.07 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.08 [s, 3 H, Si(CH₃)], 0.84 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃], 1.14 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3 H, CH₃-40), 1.25 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3 H, SCH₂CH₃), 2.08 (s, 3 H, CH₃COOCH-36*), 2.14 (s, 3 H, CH₃COOCH-38*), 2.46-2.60 (m, 2 H, SCH₂), 4.02 (dd, $^3J = 10.1, 3.6$ Hz, 1 H, CH-37), 4.40 (*virt.* q, $^3J = 6.4$ Hz, 1 H, CH-39), 5.07 (dd, $^3J = 10.1, 5.6$ Hz, 1 H, CH-36), 5.14 (dd, $^3J = 3.6, 1.3$ Hz, 1 H, CH-38), 5.66 (d, $^3J = 5.6$ Hz, 1 H, CH-35).

Glykosid **180**

Zu 1.45 g ausgeheiztem, gepulvertem Molsieb 4 Å wurde eine Lösung von 8.29 g **178** (20.4 mmol, 1.00 Äq.) und 12.6 g **28** (30.6 mmol, 1.50 Äq.) in 200 mL Dichlormethan gegeben, das Reaktionsgemisch mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt und unter Rühren auf -30 °C gekühlt. Nach 30 Minuten wurden 13.8 g *N*-Iodsuccinimid (61.1 mmol, 3.00 Äq.) und anschließend 180 µL Trifluormethansulfonsäure (308 mg, 2.04 mmol, 0.10 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden bei -30 °C gerührt, anschließend über Celite[®] filtriert und der Filterkuchen mit 150 mL Dichlormethan nachgewaschen. Die organische Phase wurde mit einer Mischung aus 450 mL Natriumthiosulfat-Lösung und 200 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und nach der Phasentrennung die wässrige Phase mit 3 × 200 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (800 mL SiO₂, P/E = 20/1 → 3/1) aufgereinigt und 9.53 g Glykosid **180** (12.4 mmol, 61%) wurden als gelblicher Feststoff erhalten.

Smp.: 112 °C.

DC: $R_f = 0.35$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +16.8$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3072 (w) 3051 (w) (v C_{Ar}-H), 2959 (m) 2932 (m) 2896 (w) 2859 (m) (v_{as,s} C_{sp3}-H), 1748 (vs) (v C=O), 1224 (vs) 1066 (vs) (v C-O), 840 (vs).

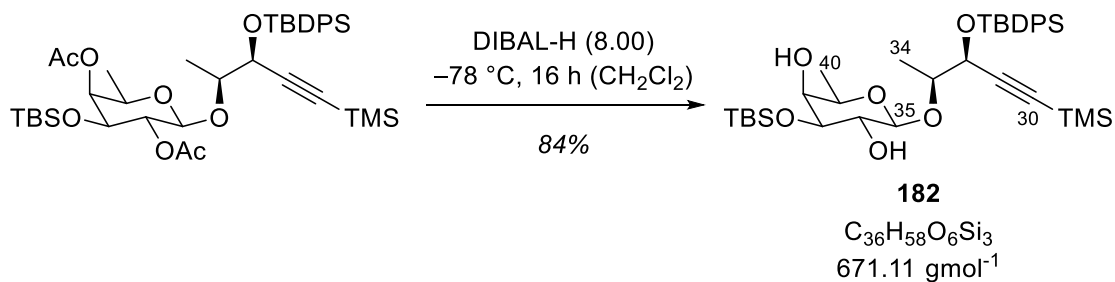
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -0.01 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.03 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.10 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.79 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 1.09 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.13 (d, ³*J* = 6.4 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.35 (d, ³*J* = 6.3 Hz, 3 H, CH₃-34), 1.85 [s, 3 H, CH₃COOCH-36], 2.09 [s, 3 H, CH₃COOCH-38], 3.39 (*virt. q.*, ³*J* = 6.3 Hz, 1 H, CH-39), 3.48-

3.51 (m, 1 H, CH-37), 3.56-3.62 (m, 1 H, CH-33), 3.78 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H, CH-35), 4.30 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 1 H, CH-32), 4.90 (dd, $^3J = 9.7, 8.2$ Hz, 1 H, CH-36), 4.97 (d, $^3J = 3.6$ Hz, 1 H, CH-38), 7.37-7.45 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.69-7.78 (m, 4 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -5.0 [q, OSi(CH₃)], -4.7 [q, OSi(CH₃)], -0.2 [q, Si(CH₃)₃], 16.0 (q, CH₃-34), 16.4 (q, CH₃-40), 17.9 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 21.0 [q, CH₃COOCH-38], 21.3 [q, CH₃COOCH-36], 25.5 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 66.6 (d, CH-32), 69.3 (d, CH-39), 71.5 (d, CH-36), 71.6 (d, CH-37), 73.0 (d, CH-38), 77.4 (d, CH-33), 91.4 (s, C-30), 100.9 (d, CH-35), 103.5 (s, C-31), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH_{Ar}), 133.5 (s, C_{Ar}), 133.7 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 169.0 [s, CH₃COOCH-36], 171.0 [s, CH₃COOCH-38].

HRMS (ESI): C₄₀H₆₂O₈Si₃ [(M+H⁺)] ber.: 755.3825 gef.: 755.3823
 [(M+NH₄⁺)] ber.: 772.4091 gef.: 772.4085
 [(M+Na⁺)] ber.: 777.3645 gef.: 777.3640.

Diol **182**



Eine Lösung von 9.53 g Glykosid **180** (12.4 mmol, 1.00 Äq.) in 90 mL Dichlormethan wurde auf -78 °C gekühlt und 99.1 mL einer Lösung von Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (1.0 M in Dichlormethan, 99.1 mmol, 8.00 Äq.) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden bei -78 °C gerührt und die Reaktion daraufhin durch Zugabe von 140 mL Kaliumnatriumtartrat-Lösung und anschließendes Erwärmen auf Raumtemperatur beendet. Die wässrige Phase wurde mit 3 × 200 mL Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (500 mL

SiO₂, P/E = 10/1 → 5/1) aufgereinigt und 7.14 g Diol **182** (10.4 mmol, 84%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.33$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = -36.4$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

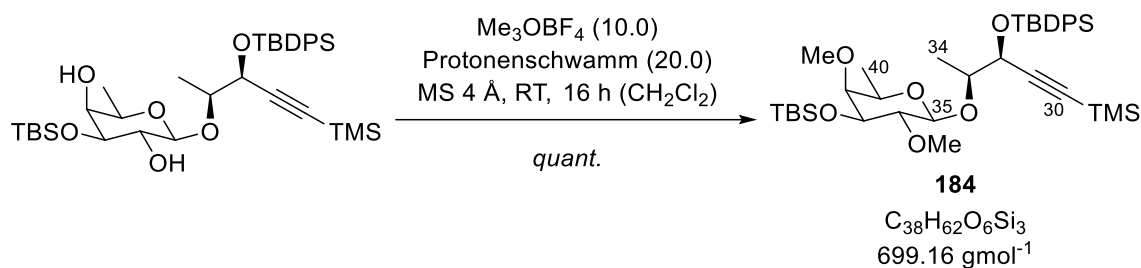
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3445 (w, br.) (ν O–H), 3073 (w) 3050 (w) (ν C_{Ar}–H), 2958 (m) 2933 (m) 2894 (w) 2858 (m) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1428 (m) (ν C–H), 1251 (s) 1112 (vs) 1073 (vs) (ν C–O), 842 (vs).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.05 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.09 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.11 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.89 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 1.07 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.33 (d, ³J = 6.6 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.36 (d, ³J = 6.3 Hz, 3 H, CH₃-34), 2.36 (d, ³J = 1.4 Hz, 1 H, CH-36–OH), 2.61 (s, br, 1 H, CH-38–OH), 3.34 (q, ³J = 6.6 Hz, 1 H, CH-39), 3.40-3.49 (m, 3 H, CH-36, CH-37, CH-38), 3.70-3.78 (m, 1 H, CH-33), 3.87 (d, ³J = 7.1 Hz, 1 H, CH-35), 4.42 (d, ³J = 4.6 Hz, 1 H, CH-32), 7.37-7.44 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.69-7.73 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.75-7.78 (m, 2 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = –4.9 [q, OSi(CH₃)], –4.3 [q, OSi(CH₃)], –0.3 [q, Si(CH₃)₃], 16.5 (q, CH₃-40), 16.7 (q, CH₃-34), 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 25.9 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 66.6 (d, CH-32), 70.3 (d, CH-39), 71.9 (d, CH-38), 72.2 (d, CH-36*), 74.8 (d, CH-37*), 77.1 (d, CH-33), 92.0 (s, C-30), 102.7 (d, CH-35), 104.1 (s, C-31), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH_{Ar}), 133.5 (s, C_{Ar}), 133.5 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}).

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₃₆H₅₈O₆Si₃ [(M+H⁺)] ber.: 671.3614 gef.: 671.3613
 [(M+NH₄⁺)] ber.: 688.3879 gef.: 688.3875
 [(M+Na⁺)] ber.: 693.3433 gef.: 693.3430.

Methylether **184**

In 180 mL Dichlormethan wurden 7.36 g ausgeheiztes, gepulvertes Molsieb 4 Å, 15.4 g Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (104 mmol, 10.0 Äq.) und 44.7 g 1,8-Bis(*N,N*-dimethylamino)naphthalin (209 mmol, 20.0 Äq.) suspendiert und das Reaktionsgemisch mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt. Die Suspension wurde für 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung von 7.14 g Diol **182** (10.4 mmol, 1.00 Äq.) in 45 mL Dichlormethan zugegeben. Daraufhin wurde die gelbe Suspension für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 230 mL Ethylacetat zugegeben, das Reaktionsgemisch wurde über Celite[®] filtriert und mit 200 mL Ethylacetat nachgespült. Die organische Phase wurde mit 420 mL Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen und die wässrige Phase mit 3 × 300 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit 250 mL Natriumhydrogensulfat-Lösung (0.25 M), 140 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 250 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (600 mL SiO_2 , P/E = 10/1 → 5/1) aufgereinigt und 7.44 g Methylether **184** (10.4 mmol, *quant.*) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.54$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO_4 , CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = -10.0$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3073 (w) 3052 (w) ($\nu \text{ C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 2958 (s) 2933 (s) 2894 (m) 2858 (s) ($\nu_{\text{as,s}} \text{ C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1473 (w) ($\nu \text{ C-H}$), 1251 (s) 1114 (vs) 1092 (vs) 1067 (vs) ($\nu \text{ C-O}$), 842 (vs).

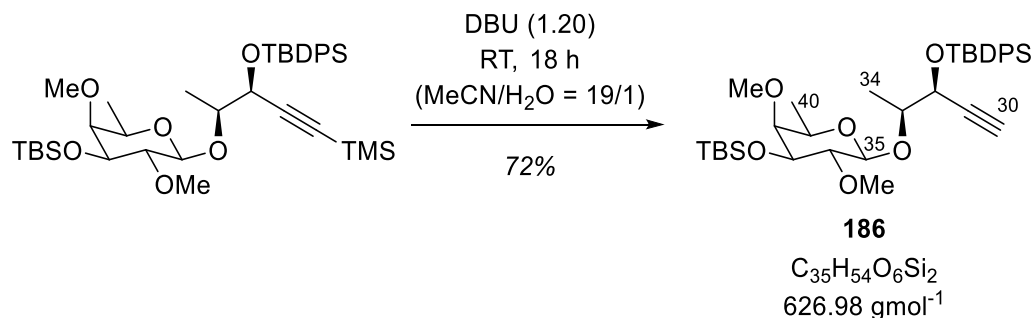
¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.06 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.06 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.07 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.90 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 1.07 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBDPS}$], 1.21 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-40}$), 1.36 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-34}$), 2.98-3.04 (m, 2 H, CH-36 , CH-38), 3.16 (qd, $^3J = 6.4$, 0.7 Hz, 1 H, CH-39), 3.30 (dd, $^3J = 9.5$, 3.1 Hz, 1 H, CH-37), 3.42 (s, 3 H, CH-36-OCH_3), 3.57 (s, 3 H, CH-38-OCH_3), 3.65-3.69 (m, 1 H, CH-33),

3.70 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 1 H, CH-35), 4.45 (d, $^3J = 4.2$ Hz, 1 H, CH-32), 7.33-7.43 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.68-7.71 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.75-7.78 (m, 2 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.7 [q, OSi(CH₃)], -4.3 [q, OSi(CH₃)], -0.2 [q, Si(CH₃)₃], 16.2 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 60.9 (q, CH-36-OCH₃), 62.3 (q, CH-38-OCH₃), 66.1 (d, CH-32), 70.0 (d, CH-39), 75.8 (d, CH-37), 76.0 (d, CH-33), 81.1 (d, CH-36), 82.8 (d, CH-38), 90.9 (s, C-30), 102.8 (d, CH-35), 104.4 (s, C-31), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 133.6 (s, C_{Ar}), 133.7 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}).

HRMS (ESI): C₃₈H₆₂O₆Si₃ [(M+H⁺)] ber.: 699.3927 gef.: 699.3928
 [(M+NH₄⁺)] ber.: 716.4192 gef.: 716.4191
 [(M+Na⁺)] ber.: 721.3746 gef.: 721.3746.

Alkin 186



Eine Lösung von 13.0 g Methylether **184** (18.6 mmol, 1.00 Äq.) in 190 mL Acetonitril wurde mit 10 mL Wasser versetzt. Anschließend wurden 3.33 mL 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en (3.40 g, 22.3 mmol, 1.20 Äq.) zugegeben und die Suspension für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 200 mL Diethylether gelöst und für eine Stunde mit 100 mL Citronensäure-Lösung (10%) gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit weiteren 50 mL Citronensäure-Lösung (10%) und 50 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels

Säulenchromatographie 600 mL SiO₂, P/E = 9/1) aufgereinigt. Es wurden 8.32 g Alkin **186** (13.3 mmol, 72%) als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.52$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = -2.8$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

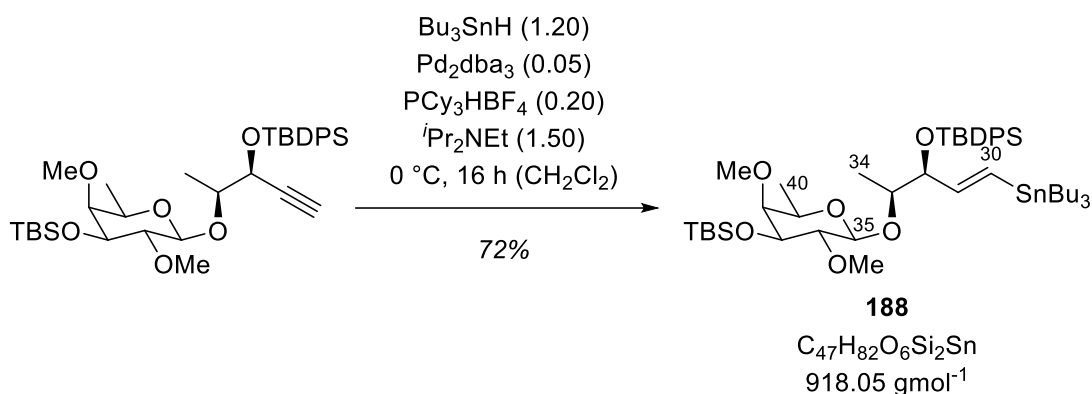
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3314 (w), 2956 (s) 2933 (s) 2886 (m) 2858 (s) ($\nu_{\text{as,s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1473 (w) ($\nu \text{C-H}$), 1115 (vs) 1091 (vs) 1064 (vs) ($\nu \text{C-O}$), 838 (vs).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.06 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.06 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 1.08 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.19 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3 H, CH₃-40), 1.38 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 3 H, CH₃-34), 2.31 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H, CH-30), 2.96-3.02 (m, 2 H, CH-36, CH-38), 3.11 (*virt.* q, $^3J = 6.4$ Hz, 1 H, CH-39), 3.28 (dd, $^3J = 9.5$, 3.1 Hz, 1 H, CH-37), 3.39 (s, 3 H, CH-36-OCH₃), 3.56 (s, 3 H, CH-38-OCH₃), 3.58-3.63 (m, 2 H, CH-33, CH-35), 4.50 (dd, $^3J = 4.2$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H, CH-32), 7.34-7.48 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.68-7.71 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.74-7.77 (m, 2 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.7 [q, OSi(CH₃)], -4.4 [q, OSi(CH₃)], 15.8 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 60.9 (q, CH-36-OCH₃), 62.2 (q, CH-38-OCH₃), 65.5 (d, CH-32), 70.0 (d, CH-39), 74.1 (d, CH-30), 75.8 (d, CH-33, CH-37), 81.0 (d, CH-36), 82.2 (s, C-31), 82.7 (d, CH-38), 102.7 (d, CH-35), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH_{Ar}), 133.3 (s, C_{Ar}), 133.6 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}).

HRMS (ESI): C₃₅H₅₄O₆Si₂ [(M+H⁺)] ber.: 627.3532 gef.: 627.3532
[(M+NH₄⁺)] ber.: 644.3797 gef.: 644.3795
[(M+Na⁺)] ber.: 649.3351 gef.: 649.3350.

Stannan 188



Es wurden 40.4 mg Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0)-Chloroform-Addukt (39.0 μmol , 0.05 Äq.) in 6.2 mL Dichlormethan gelöst und die resultierende tiefrote Lösung mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt. Dann wurden 57.4 mg Tricyclohexylphosphonium-tetrafluoroborat (156 μmol , 0.20 Äq.) und 204 μL Ethyldi-*iso*-propylamin (155 mg, 1.17 μmol , 1.50 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 500 mg Alkin **186** (780 μmol , 1.00 Äq.) in 2 mL Dichlormethan zugegeben und das Reaktionsgemisch auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Daraufhin wurden 252 μL Tributylstannan (272 mg, 936 μmol , 1.20 Äq.) zugegeben und die Lösung wurde für 16 Stunden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit 25 mL Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und die wässrige Phase mit $3 \times 30\text{ mL}$ Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (100 mL SiO_2 , P/E = 30/1 \rightarrow 10/1) aufgereinigt und 526 mg Stannan **188** (564 μmol , 72%) wurden als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.81$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO_4 , CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = -10.4$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2957 (vs) 2930 (vs) 2858 (s) ($\nu_{\text{as,s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1464 (w) ($\nu \text{C}=\text{C}$), 1114 (vs) 1097 (vs) ($\nu \text{C}-\text{O}$), 837 (vs).

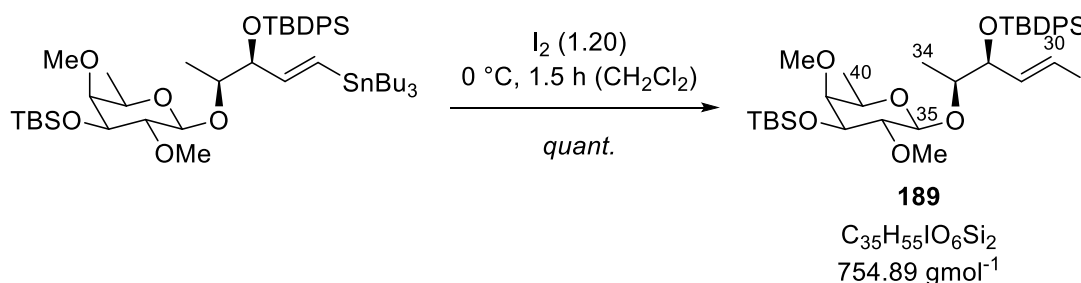
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.07 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], 0.08 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], 0.83-0.90 {m, 15 H, $\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$ }, 0.91 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 1.08 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBDPS}$], 1.10 (d, $^3J = 4.8\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}_3\text{-34}$), 1.15 (d, $^3J = 6.4\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}_3\text{-40}$), 1.23-1.35 {m, 6 H, $\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ }, 1.43-1.54 [m,

6 H, Sn(CH₂CH₂CH₂CH₃)₃], 2.96-2.99 (m, 2 H, CH-36, CH-38), 3.02-3.09 (m, 1 H, CH-39), 3.31 (dd, ³J = 9.5, 3.1 Hz, 1 H, CH-37), 3.40 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.49-3.52 (m, 1 H, CH-33), 3.56 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 3.58 (d, ³J = 7.8 Hz, 1 H, CH-35), 4.34 (*virt. td*, ³J ≈ ³J = 4.2 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H, CH-32), 6.09 (dd, ³J = 19.2, 4.2 Hz, 1 H, CH-31), 6.31 (dd, ³J = 19.2 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H, CH-30), 7.30-7.44 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.63-7.71 (m, 4 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = –4.6 [q, OSi(CH₃)], –4.4 [q, OSi(CH₃)], 9.6 {t, Sn[CH₂(CH₂)₂CH₃]₃}, 13.9 {q, Sn[(CH₂)₃CH₃]}, 15.7 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.6 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.4 {t, Sn[(CH₂)₂CH₂CH₃]₃}, 29.3 [t, Sn(CH₂CH₂CH₂CH₃)₃], 60.9 (q, CH-36–OCH₃), 62.2 (q, CH-38–OCH₃), 69.8 (d, CH-39), 75.7 (d, CH-32), 76.0 (d, CH-37), 76.7 (d, CH-33), 81.2 (d, CH-36), 82.9 (d, CH-38), 102.8 (d, CH-35), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 128.9 (d, CH-30), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 134.2 (s, C_{Ar}), 134.6 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 145.9 (d, CH-31).

HRMS (ESI): C ₄₇ H ₈₂ O ₆ Si ₂ Sn	[(M+H ⁺ ; ¹²⁰ Sn)]	ber.: 919.4745 gef.: 919.4756
	[(M+H ⁺ ; ¹¹⁸ Sn)]	ber.: 917.4739 gef.: 917.4757
	[(M+NH ₄ ⁺ ; ¹²⁰ Sn)]	ber.: 936.5010 gef.: 936.5021
	[(M+NH ₄ ⁺ ; ¹¹⁸ Sn)]	ber.: 934.5004 gef.: 934.5017
	[(M+Na ⁺ ; ¹²⁰ Sn)]	ber.: 941.4564 gef.: 941.4573
	[(M+Na ⁺ ; ¹¹⁸ Sn)]	ber.: 939.4558 gef.: 939.4567.

Iodid 189



Zu einer Lösung von 9.88 g Stannan **188** (10.8 mmol, 1.00 Äq.) in 120 mL Dichlormethan wurden bei 0 °C 3.28 g Iod (12.9 mmol, 1.20 Äq.) zugegeben und die Lösung anschließend für 1.5 Stunden gerührt. Dann wurden 300 mL Natriumthiosulfat-Lösung zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit 3 × 250 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen

wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (600 mL SiO₂, P/E = 15/1) aufgereinigt und 8.12g Iodid **189** (10.8 mmol, *quant.*) wurden als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.65$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = -31.7$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

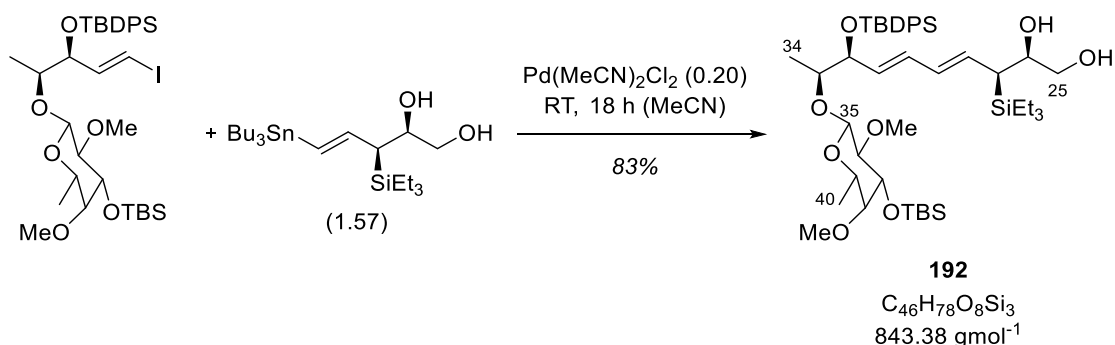
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3072 (w) 3050 (w) (v C_{Ar}-H), 2956 (s) 2930 (s) 2894 (m) 2857 (s) (v_{as,s} C_{sp3}-H), 1472 (m) (v C=C), 1113 (vs) 1094 (vs) 1062 (vs) (v C-O), 837 (s).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.07 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.08 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.91 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 1.07 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.14 (d, ³J = 5.1 Hz, 3 H, CH₃-34), 1.16 (d, ³J = 5.1 Hz, 3 H, CH₃-40), 2.95-3.01 (m, 2 H, CH-36, CH-38), 3.08 (*virt.* q, $J \approx J = 6.4$ Hz, 1 H, CH-39), 3.30 (dd, ³J = 9.5, 3.1 Hz, 1 H, CH-37), 3.37 (s, 3 H, CH-36-OCH₃), 3.50-3.53 (m, 2 H, CH-33, CH-35), 3.55 (s, 3 H, CH-38-OCH₃), 4.30 (ddd, ³J = 5.2, 4.2 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, CH-32), 6.25 (dd, ³J = 14.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, CH-30), 6.63 (dd, ³J = 14.5, 5.2 Hz, 1 H, CH-31), 7.33-7.44 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.59-7.67 (m, 4 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.6 [q, OSi(CH₃)], -4.4 [q, OSi(CH₃)], 15.4 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 61.1 (q, CH-36-OCH₃), 62.2 (q, CH-38-OCH₃), 70.0 (d, CH-39), 75.7 (d, CH-32), 76.0 (d, CH-37*), 76.1 (d, CH-33*), 77.7 (d, CH-30), 81.1 (d, CH-36), 82.7 (d, CH-38), 102.6 (d, CH-35), 127.8 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH_{Ar}), 133.4 (s, C_{Ar}), 133.8 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 144.3 (d, CH-31).

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₃₅H₅₅IO₆Si₂ [(M+NH₄⁺)] ber.: 772.2920 gef.: 772.2915
 [(M+Na⁺)] ber.: 777.2474 gef.: 777.2471
 [(M+K⁺)] ber.: 793.2213 gef.: 793.2207.

Diol **192**

Eine Lösung von 549 mg [1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen]dichloropalladium(II) (750 μ mol, 0.20 Äq.) in 20 mL Acetonitril wurde unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 2.97 g Stannan **36** (5.88 mmol, 1.57 Äq.) in 15 mL Acetonitril versetzt. Es wurden 2.83 g Vinyljodid **189** (3.75 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (400 mL SiO₂, P/E = 2/1 \rightarrow 1/1) aufgereinigt und 2.64 g Diol **192** (3.13 mmol, 83%) wurden als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.18$ (P/E = 1/1), [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +15.4$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3440 (m, br.) (v O-H), 3072 (w) 3049 (w) (v C_{Ar}-H), 2954 (vs) 2932 (vs) 2876 (s) 2858 (s) (v_{as,s} C_{sp3}-H), 1472 (m) (v C=C), 1113 (vs) 1095 (vs) 1079 (vs) 1064 (vs) (v C-O), 837 (s).

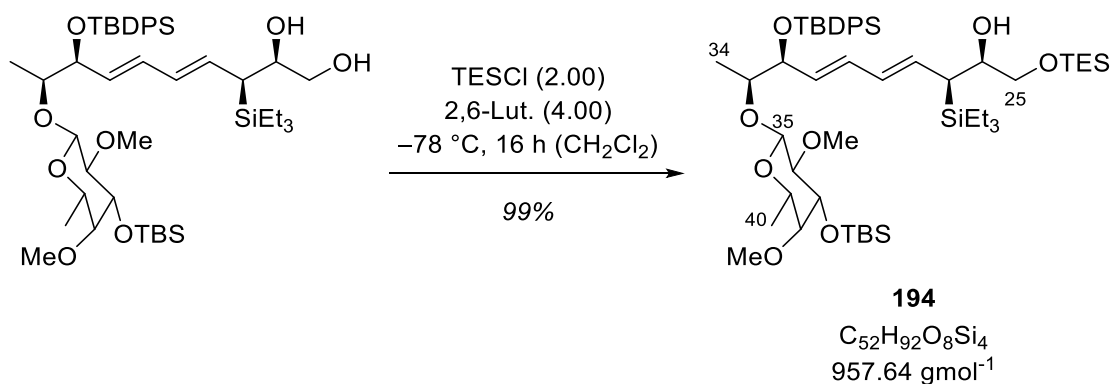
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.07 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.08 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.63 [q, ³J = 7.8 Hz, 6 H, Si(CH₂CH₃)₃], 0.91 [s, 9 H, OSi(CH₃)₃-TBS], 0.97 [t, ³J = 7.8 Hz, 9 H, Si(CH₂CH₃)₃], 1.07 [s, 9 H, OSi(CH₃)₃-TBDPS], 1.15 (d, ³J = 6.4 Hz, 3 H, CH₃-34), 1.17 (d, ³J = 6.4 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.83-1.86 (m, 1 H, CH₂-25-OH), 1.97 (dd, ³J = 10.9, 9.1 Hz, 1 H, CH-27), 2.08 (d, ³J = 5.9 Hz, 1 H, CH-26-OH), 2.96-3.00 (m, 2 H, CH-36, CH-38), 3.12 (q, ³J = 6.3 Hz, 1 H, CH-39), 3.31 (dd, ³J = 9.6, 3.1 Hz, 1 H, CH-37), 3.35 (s, 3 H, CH-36-OCH₃), 3.36-3.42 (m, 1 H, CHH-25), 3.56 (s, 3 H, CH-38-OCH₃), 3.57-3.58 (m, 1 H, CH-33), 3.63 (d, ³J = 7.7 Hz, 1 H, CH-35), 3.66 (ddd, ²J = 11.1 Hz, ³J = 6.7, 2.8 Hz, 1 H, CHH-25), 3.81-3.86 (m, 1 H, CH-26), 4.32 (virt. t, $J \approx J = 5.0$ Hz, 1 H, CH-32), 5.35 (dd, ³J = 14.9, 10.9 Hz, 1 H, CH-28), 5.60 (dd, ³J = 15.2, 6.2 Hz, 1 H, CH-31), 5.90 (dd,

$^3J = 14.9, 10.4$ Hz, 1 H, CH-29), 6.03 (dd, $^3J = 15.2, 10.4$ Hz, 1 H, CH-30), 7.32-7.43 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.62-7.64 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.67-7.68 (m, 2 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.6 [q, OSi(CH₃)], -4.4 [q, OSi(CH₃)], 3.5 [t, Si(CH₂CH₃)₃], 7.7 [q, Si(CH₂CH₃)₃], 15.7 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 36.4 (d, CH-27), 60.9 (q, CH-36-OCH₃), 62.2 (q, CH-38-OCH₃), 67.1 (t, CH₂-25), 69.9 (d, CH-39), 73.2 (d, CH-26), 74.2 (d, CH-32), 76.0 (d, CH-37), 77.4 (d, CH-33), 81.2 (d, CH-36), 82.8 (d, CH-38), 103.0 (d, CH-35), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 128.9 (d, CH-31), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 130.5 (d, CH-29), 130.8 (d, CH-28), 132.1 (d, CH-30), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}).

HRMS (ESI): C₄₆H₇₈O₈Si₃ [(M+NH₄⁺)] ber.: 860.5343 gef.: 860.5347
[(M+Na⁺)] ber.: 865.4897 gef.: 865.4901.

Alkohol 194



Eine Lösung von 2.64 g Diol **192** (3.13 mmol, 1.00 Äq.) in 48 mL Dichlormethan wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.46 mL 2,6-Lutidin (1.34 g, 12.5 mmol, 4.00 Äq.) und 1.06 mL Triethylsilylchlorid (942 mg, 6.25 mmol, 2.00 Äq.) versetzt und anschließend für 16 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 100 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit 3×100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und dekantiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (300 mL SiO₂, P/E = 20/1 \rightarrow 5/1) aufgereinigt und 2.95 g Alkohol **194** (3.08 mmol, 99%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.63$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO_4 , CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +10.0$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

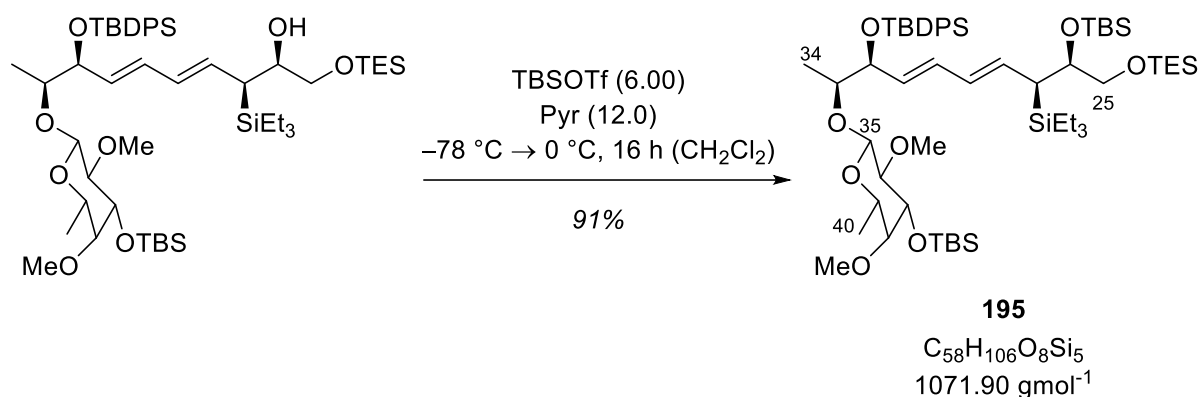
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2955 (vs) 2933 (vs) 2876 (s) 2859 (s) ($\nu_{\text{as,s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1463 (m) ($\nu \text{C}=\text{C}$), 1114 (vs) 1095 (vs) 1041 (m) ($\nu \text{C-O}$), 837 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.07 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.07 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.58 [q, $^3J = 8.0$ Hz, 6 H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.64 [q, $^3J = 8.0$ Hz, 6 H, $\text{CHSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.90 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 0.94 [t, $^3J = 8.0$ Hz, 9 H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.97 [t, $^3J = 8.0$ Hz, 9 H, $\text{CHSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.07 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBDPS}$], 1.16 (*virt.* t, $^3J \approx ^3J = 6.6$ Hz, 6 H, $\text{CH}_3\text{-34}$, $\text{CH}_3\text{-40}$), 1.91 (*virt.* t, $^3J \approx ^3J = 10.4$ Hz, 1 H, CH-27), 2.58 (br. s, 1 H, CH-26-OH), 2.95-2.98 (m, 2 H, CH-36 , CH-38), 3.09 (q, $^3J = 6.5$ Hz, 1 H, CH-39), 3.27-3.31 (m, 2 H, CHH-25 , CH-37), 3.33 (s, 3 H, CH-36-OCH_3), 3.55 (s, 3 H, CH-38-OCH_3), 3.57-3.62 (m, 3 H, CHH-25 , CH-33 , CH-35), 3.76 (ddd, $^3J = 10.4$, 7.8, 2.8 Hz, 1 H, CH-26), 4.29 (dd, $^3J = 6.4$, 4.3 Hz, 1 H, CH-32), 5.35 (dd, $^3J = 15.0$, 10.8 Hz, 1 H, CH-28), 5.58 (dd, $^3J = 15.2$, 6.4 Hz, 1 H, CH-31), 5.86 (dd, $^3J = 15.0$, 10.4 Hz, 1 H, CH-29), 6.02 (dd, $^3J = 15.2$, 10.4 Hz, 1 H, CH-30), 7.31-7.43 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.63-7.65 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.67-7.69 (m, 2 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -4.6 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], -4.4 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 3.5 [t, $\text{CHSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 4.5 [t, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 6.9 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 7.8 [q, $\text{CHSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 15.5 (q, $\text{CH}_3\text{-34}$), 16.6 (q, $\text{CH}_3\text{-40}$), 18.3 [s, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 19.4 [s, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBDPS}$], 26.0 [q, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 27.2 [q, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBDPS}$], 35.6 (d, CH-27), 60.8 (q, CH-36-OCH_3), 62.2 (q, CH-38-OCH_3), 67.3 (t, $\text{CH}_2\text{-25}$), 69.8 (d, CH-39), 72.9 (d, CH-26), 74.1 (d, CH-32), 75.9 (d, CH-37), 77.0 (d, CH-33), 81.1 (d, CH-36), 82.8 (d, CH-38), 102.7 (d, CH-35), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 128.0 (d, CH-31), 129.4 (d, CH-29), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 132.0 (d, CH-28), 132.7 (d, CH-30), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}).

HRMS (ESI): $\text{C}_{52}\text{H}_{92}\text{O}_8\text{Si}_4$ [(M+ NH_4^+)] ber.: 974.6208 gef.: 974.6207
[(M+ Na^+)] ber.: 979.5761 gef.: 979.5765.

Dien 195



Zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 8.06 g Alkohol **194** (8.41 mmol, 1.00 Äq.) in 91 mL Dichlormethan wurden 8.15 mL Pyridin (7.99 g, 101 mmol, 12.0 Äq.) und 11.6 mL *tert*-Butyldimethylsilyltrifluormethylsulfonat (13.3 g, 50.5 mmol, 6.00 Äq.) gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter starkem Rühren innerhalb von 16 Stunden auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von 275 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit $3 \times 250\text{ mL}$ Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (600 mL SiO_2 , P/E = 20/1) aufgereinigt und 8.20 g Dien **195** (7.65 mmol, 91%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.83$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO_4 , CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +20.0$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3072 (w) 3050 (w) ($\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$), 2954 (vs) 2931 (vs) 2878 (s) 2858 (s) ($\nu_{\text{as,s}} \text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}$), 1463 (m) ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1114 (vs) 1096 (vs) 1063 (vs) 1041 (s) ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$), 836 (s).

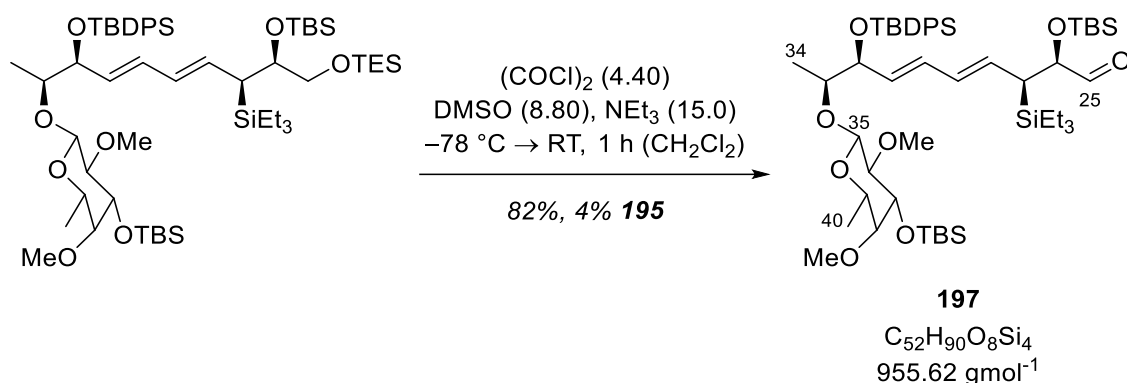
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.03 [s, 3 H, $\text{CH-37-OSi}(\text{CH}_3)$], 0.04 [s, 3 H, $\text{CH-37-OSi}(\text{CH}_3)$], 0.07 [s, 3 H, $\text{CH-26-OSi}(\text{CH}_3)$], 0.08 [s, 3 H, $\text{CH-26-OSi}(\text{CH}_3)$], 0.58 [q, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, 6 H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.60 [q, $^3J = 7.9\text{ Hz}$, 6 H, $\text{CHSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.86 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 0.90 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 0.95 [t, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, 9 H, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.95 [t, $^3J = 7.9\text{ Hz}$, 9 H, $\text{CHSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.07 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBDPS}$], 1.15 (d, $^3J = 6.5\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}_3\text{-34}$), 1.17 (d, $^3J = 6.4\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}_3\text{-40}$), 2.08 (dd, $^3J = 10.9, 3.6\text{ Hz}$, 1 H, CH-27), 2.95-2.98 (m, 2 H, CH-36 , CH-38), 3.09 (q, $^3J = 6.4\text{ Hz}$, 1 H, CH-39), 3.30 (dd, $^3J = 9.5, 3.1\text{ Hz}$, 1 H, CH-37), 3.35 (s, 3 H, CH-36-OCH_3), 3.50-3.51 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-25}$), 3.53-

3.55 (m, 1 H, CH-33), 3.55 (s, 3 H, CH-38-OCH₃), 3.61 (d, ³J = 7.5 Hz, 1 H, CH-35), 3.85 (td, ³J = 5.9, 3.6 Hz, 1 H, CH-26), 4.30 (dd, ³J = 6.4, 4.3 Hz, 1 H, CH-32), 5.54-5.59 (m, 2 H, CH-28, CH-31), 5.86 (dd, ³J = 14.9, 10.4 Hz, 1 H, CH-29), 6.06 (dd, ³J = 15.3, 10.4 Hz, 1 H, CH-30), 7.31-7.43 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.63-7.65 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.68-7.70 (m, 2 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.6 [q, CH-37-OSi(CH₃)], -4.4 [q, CH-37-OSi(CH₃)], -4.2 [q, CH-26-OSi(CH₃)], -4.6 [q, CH-26-OSi(CH₃)], 3.7 [t, CHSi(CH₂CH₃)₃], 4.5 [t, OSi(CH₂CH₃)₃], 7.0 [q, OSi(CH₂CH₃)₃], 7.8 [q, CHSi(CH₂CH₃)₃], 15.7 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 18.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 26.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 37.3 (d, CH-27), 61.0 (q, CH-36-OCH₃), 62.2 (q, CH-38-OCH₃), 66.6 (t, CH₂-25), 69.8 (d, CH-39), 74.3 (d, CH-32), 76.0 (d, CH-37), 76.4 (d, CH-26), 77.1 (d, CH-33), 81.2 (d, CH-36), 82.8 (d, CH-38), 102.8 (d, CH-35), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH-31), 129.6 (d, CH-29*), 129.6 (d, CH_{Ar}*), 129.7 (d, CH_{Ar}*), 133.1 (d, CH-30), 133.5 (d, CH-28), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.6 (s, C_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}).

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₅₈H₁₀₆O₈Si₅ [(M+H⁺)] ber.: 1071.6807 gef.: 1071.6819
 [(M+NH₄⁺)] ber.: 1088.7072 gef.: 1088.7071
 [(M+Na⁺)] ber.: 1093.6626 gef.: 1093.6631.

Aldehyd **197**

Eine Lösung von 5.25 mL Dimethylsulfoxid (5.78 g, 74.0 mmol, 8.80 Äq.) in 60 mL Dichlormethan wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise mit 3.17 mL Oxalylchlorid (4.70 g, 37.0 mmol, 4.40 Äq.) versetzt. Nach 35 Minuten wurde eine Lösung von 9.01 g Dien **195** (8.41 mmol, 1.00 Äq.) in 20 mL Dichlormethan innerhalb von zehn Minuten zugetropft und daraufhin das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Dann wurde die Lösung wieder auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, 17.5 mL Triethylamin (12.8 g, 126 mmol, 15.0 Äq.) wurden zugegeben, das Kältebad wurde entfernt und die Suspension anschließend innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 200 mL Ammoniumchlorid-Lösung geschüttet und die wässrige Phase mit $3 \times 200\text{ mL}$ Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (600 mL SiO_2 , P/E = 30/1 \rightarrow 5/1) aufgereinigt und 6.57 g Aldehyd **197** (6.87 mmol, 82%) wurden als farbloses Öl erhalten. Darüber hinaus wurden 397 mg Dien **195** (370 μmol , 4%) als farbloses Öl reisoliert.

DC: $R_f = 0.41$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO_4 , CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +28.8$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

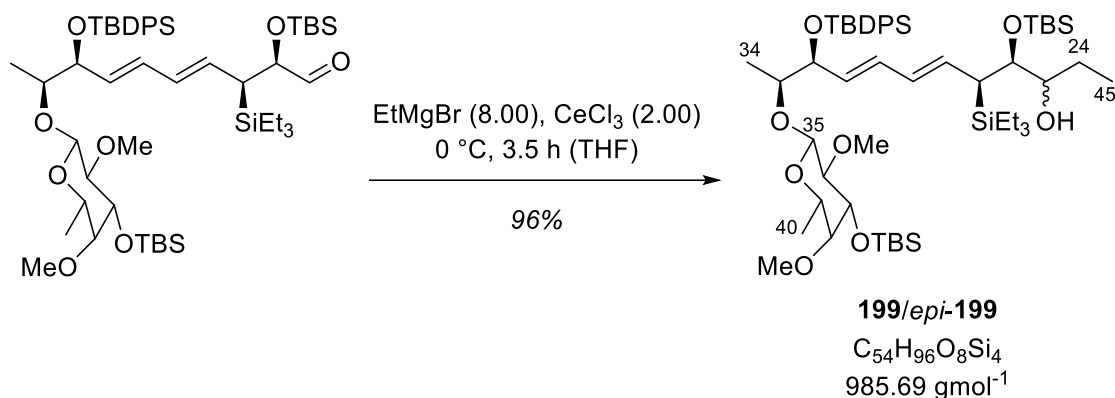
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2955 (vs) 2933 (vs) 2883 (s) 2858 (s) ($\nu_{\text{as,s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1736 (m) ($\nu \text{C=O}$), 1472 (m) ($\nu \text{C=C}$), 1114 (vs) 1097 (vs) ($\nu \text{C-O}$), 837 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.06 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.06 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.07 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.08 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.60 [q, $^3J = 7.9\text{ Hz}$, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.90 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 0.92 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 0.94-0.99 [m, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.07 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBDPS}$], 1.14 (d, $^3J = 6.5\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}_3\text{-34}$),

1.17 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3 H, CH₃-40), 2.22 (dd, $^3J = 10.7, 4.5$ Hz, 1 H, CH-27), 2.95-2.99 (m, 2 H, CH-36, CH-38), 3.09 (q, $^3J = 6.4$ Hz, 1 H, CH-39), 3.30 (dd, $^3J = 9.5, 3.1$ Hz, 1 H, CH-37), 3.35 (s, 3 H, CH-36-OCH₃), 3.54-3.55 (m, 1 H, CH-33), 3.55 (s, 3 H, CH-38-OCH₃), 3.59 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, CH-35), 4.12 (dd, $^3J = 4.5, 1.8$ Hz, 1 H, CH-26), 4.31 (*virt. t.*, $^3J \approx ^3J = 5.2$ Hz, 1 H, CH-32), 5.52 (dd, $^3J = 15.0, 10.7$ Hz, 1 H, CH-28), 5.62 (dd, $^3J = 15.3, 6.1$ Hz, 1 H, CH-31), 5.93 (dd, $^3J = 15.0, 10.5$ Hz, 1 H, CH-29), 6.08 (dd, $^3J = 15.3, 10.5$ Hz, 1 H, CH-30), 7.32-7.43 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.62-7.64 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.67-7.69 (m, 2 H, CH_{Ar}), 9.56 (d, $^3J = 1.8$ Hz, 1 H, CH-25).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.6 [q, OSi(CH₃)], -4.4 [q, OSi(CH₃)], -4.4 [q, OSi(CH₃)], -4.3 [q, OSi(CH₃)], 3.6 [t, Si(CH₂CH₃)₃], 7.7 [q, Si(CH₂CH₃)₃], 15.7 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 18.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 26.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 36.0 (d, CH-27), 61.0 (q, CH-36-OCH₃), 62.2 (q, CH-38-OCH₃), 69.9 (d, CH-39), 74.1 (d, CH-32), 76.0 (d, CH-37), 77.4 (d, CH-33), 80.7 (d, CH-26), 81.2 (d, CH-36), 82.8 (d, CH-38), 102.9 (d, CH-35), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 129.1 (d, CH-31), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 130.3 (d, CH-29), 131.3 (d, CH-28), 132.2 (d, CH-30), 134.0 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 203.6 (d, CH-25).

HRMS (ESI): C₅₂H₉₀O₈Si₄ [(M+NH₄⁺)] ber.: 972.6051 gef.: 972.6056
[(M+Na⁺)] ber.: 977.5605 gef.: 977.5609.

Alkohol 199/epi-199

3.39 g Cer(III)-chlorid (13.7 mmol, 2.00 Äq.) wurden mit einer Lösung von 6.57 g Aldehyd **197** (6.87 mmol, 1.00 Äq.) in 150 mL Tetrahydrofuran versetzt und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden innerhalb von 12 Minuten tropfenweise 13.7 mL Ethylmagnesiumbromid-Lösung (3.0 M in Diethylether, 41.2 mmol, 6.00 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 2.5 Stunden bei 0 °C gerührt. Es wurden weitere 4.58 mL Ethylmagnesiumbromid-Lösung (3.0 M in Diethylether, 13.7 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben und die Lösung wurde für eine weitere Stunde bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 250 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet und die wässrige Phase mit 3 × 250 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 150 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (600 mL SiO₂, P/E = 10/1 → 5/1) aufgereinigt und 6.49 g Alkohol **199/epi-199** (6.58 mmol, 96%) wurden als farbloser Schaum erhalten.

Diastereomerenverhältnis: d.r. [**199** (A)/*epi-199* (B)] ≈ 1/2.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3498 (w, br.) (ν O–H), 2956 (vs) 2933 (vs) 2884 (s) 2858 (s) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1473 (m) (ν C=C), 1253 (m) 1115 (vs) 1063 (vs) (ν C–O), 837 (s).

Diastereomer A:

DC: $R_f = 0.81$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = -18.0$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.05 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.07 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.08 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.08 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.59 [q, ³J = 7.9 Hz, 6 H,

$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, 0.87 [s, 9 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 0.90 [s, 9 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 0.92-0.98 [m, 12 H, $\text{CH}_3\text{-45}$, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.06 [s, 9 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{-TBDPS}$], 1.15 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-34}$), 1.18 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-40}$), 1.36-1.50 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-24}$), 2.06 (dd, $^3J = 11.0$, 3.7 Hz, 1 H, $\text{CH}\text{-27}$), 2.34 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1 H, OH), 2.95-2.99 (m, 2 H, $\text{CH}\text{-36}$, $\text{CH}\text{-38}$), 3.11 (q, $^3J = 6.4$ Hz, 1 H, $\text{CH}\text{-39}$), 3.31 (dd, $^3J = 9.6$, 3.1 Hz, 1 H, $\text{CH}\text{-37}$), 3.35 (s, 3 H, $\text{CH}\text{-36-OCH}_3$), 3.44-3.54 (m, 2 H, $\text{CH}\text{-25}$, $\text{CH}\text{-33}$), 3.56 (s, 3 H, $\text{CH}\text{-38-OCH}_3$), 3.64 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1 H, $\text{CH}\text{-35}$), 3.74 (td, $^3J = 3.7$, 1.4 Hz, 1 H, $\text{CH}\text{-26}$), 4.26 (dd, $^3J = 6.8$, 4.4 Hz, 1 H, $\text{CH}\text{-32}$), 5.54 (dd, $^3J = 15.3$, 6.8 Hz, 1 H, $\text{CH}\text{-31}$), 5.76 (dd, $^3J = 15.0$, 10.3 Hz, 1 H, $\text{CH}\text{-29}$), 5.90 (dd, $^3J = 15.0$, 11.0 Hz, 1 H, $\text{CH}\text{-28}$), 6.04 (dd, $^3J = 15.3$, 10.3 Hz, 1 H, $\text{CH}\text{-30}$), 7.30-7.42 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.63-7.64 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.67-7.69 (m, 2 H, CH_{Ar}).

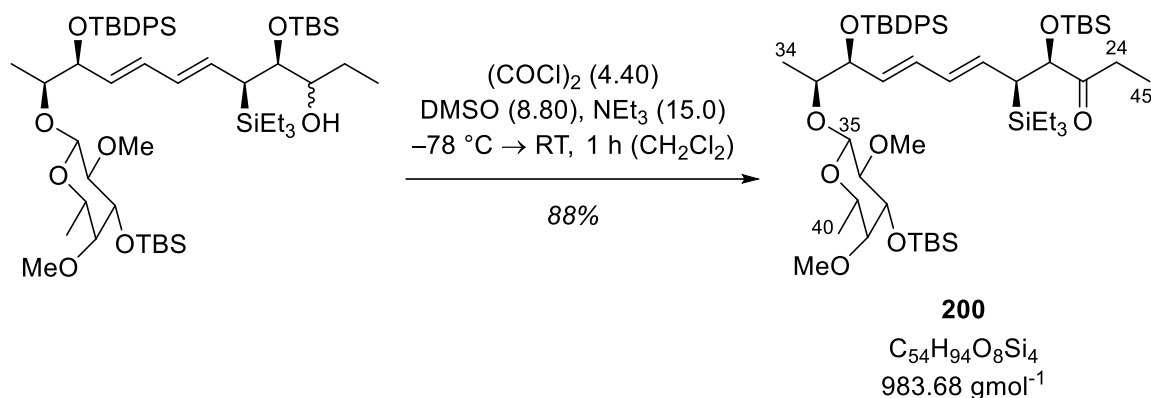
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -4.6 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], -4.5 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], -4.3 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], -3.5 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 3.2 [t, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 7.8 [q, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 10.7 (q, $\text{CH}_3\text{-45}$), 15.8 (q, $\text{CH}_3\text{-34}$), 16.6 (q, $\text{CH}_3\text{-40}$), 18.3 [s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 18.3 [s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 19.4 [s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{-TBDPS}$], 26.1 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 26.1 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 27.2 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{-TBDPS}$], 29.6 (t, $\text{CH}_2\text{-24}$), 40.5 (d, $\text{CH}\text{-27}$), 60.9 (q, $\text{CH}\text{-36-OCH}_3$), 62.2 (q, $\text{CH}\text{-38-OCH}_3$), 69.8 (d, $\text{CH}\text{-39}$), 74.4 (d, $\text{CH}\text{-26}$), 74.5 (d, $\text{CH}\text{-32}$), 75.1 (d, $\text{CH}\text{-25}$), 75.9 (d, $\text{CH}\text{-37}$), 77.3 (d, $\text{CH}\text{-33}$), 81.1 (d, $\text{CH}\text{-36}$), 82.8 (d, $\text{CH}\text{-38}$), 103.0 (d, $\text{CH}\text{-35}$), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, $\text{CH}\text{-31}$), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 130.2 (d, $\text{CH}\text{-29}$), 132.4 (d, $\text{CH}\text{-28}$), 133.0 (d, $\text{CH}\text{-30}$), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.5 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}).

Diastereomer B:

DC: $R_f = 0.69$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO_4 , CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +9.2$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.06 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.07 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.08 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.09 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.63 [q, $^3J = 7.6$ Hz, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.88 [s, 9 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 0.90 [s, 9 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 0.92-0.99 [m, 12 H, $\text{CH}_3\text{-45}$, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.07 [s, 9 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{-TBDPS}$], 1.16 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-34}$), 1.18 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-40}$), 1.31-1.40 (m, 1 H, $\text{CHH}\text{-24}$), 1.53-1.57 (m, 1 H, $\text{CHH}\text{-24}$), 1.66 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 1 H, OH), 2.18 (dd, $^3J = 11.2$, 4.0 Hz, 1 H, $\text{CH}\text{-27}$), 2.95-2.99 (m, 2 H, $\text{CH}\text{-36}$, $\text{CH}\text{-38}$), 3.11 (q, $^3J = 6.4$ Hz, 1 H, $\text{CH}\text{-39}$), 3.31 (dd, $^3J = 9.5$, 3.1 Hz, 1 H, $\text{CH}\text{-37}$), 3.34 (s, 3 H, $\text{CH}\text{-36-OCH}_3$), 3.47-3.52 (m, 1 H, $\text{CH}\text{-25}$), 3.56 (s, 3 H,

Keton 200

Eine Lösung von 4.12 mL Dimethylsulfoxid (4.53 g, 58.0 mmol, 8.80 Äq.) in 40 mL Dichlormethan wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 2.49 mL Oxalylchlorid (3.68 g, 29.0 mmol, 4.40 Äq.) versetzt. Nach einer Stunde wurde eine Lösung von 6.50 g Alkohol **199**/*epi*-**199** (6.59 mmol, 1.00 Äq.) in 40 mL Dichlormethan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend mit 13.7 mL Triethylamin (10.0 g, 98.9 mmol, 15.0 Äq.) versetzt, das Kältebad entfernt und die Suspension innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 200 mL Ammoniumchlorid-Lösung geschüttelt und die wässrige Phase mit $3 \times 200\text{ mL}$ Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (600 mL SiO_2 , P/E = 15/1) aufgereinigt und 5.73 g Keton **200** (5.82 mmol, 88%) wurden als farbloser Schaum erhalten.

DC: $R_f = 0.74$ (P/E = 5/1), [UV, KMnO_4 , CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +54.0$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2955 (vs) 2933 (vs) 2883 (s) 2858 (s) ($\nu_{\text{as,s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1717 (m) ($\nu \text{C=O}$), 1473 (m) ($\nu \text{C=C}$), 1254 (m) 1115 (vs) 1096 (vs) ($\nu \text{C-O}$), 837 (vs).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.01 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.05 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.07 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.08 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.61 [q, $^3J = 7.8\text{ Hz}$, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.90 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 0.90 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBDPS}$], 0.92-0.93 (m, 3 H, $\text{CH}_3\text{-45}$), 0.95 [t, $^3J = 7.8\text{ Hz}$, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.06 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBDPS}$], 1.15 (d, $^3J = 6.4\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}_3\text{-34}$), 1.17 (d, $^3J = 6.4\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}_3\text{-40}$), 2.09 (dd, $^3J = 11.1$, 5.7 Hz, 1 H, CH-27), 2.42-2.53 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-24}$), 2.95-2.98 (m, 2 H, CH-36 , CH-38), 3.09 (q,

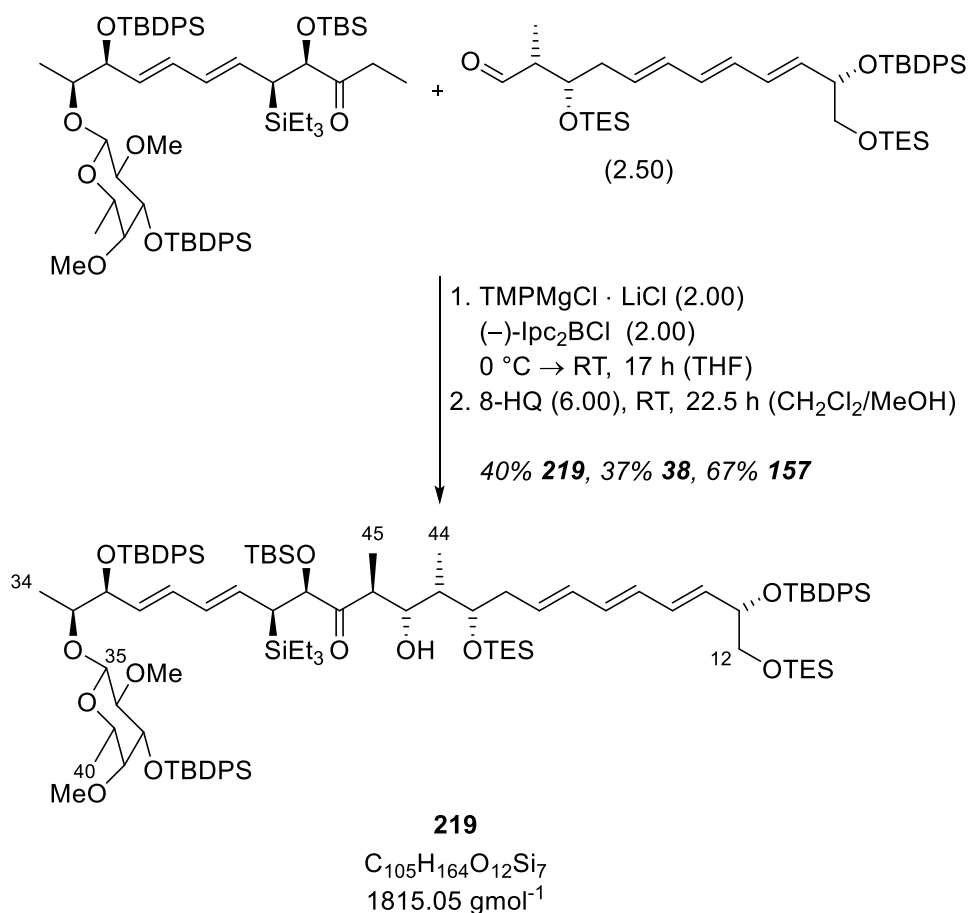
$^3J = 6.3$ Hz, 1 H, CH-39), 3.30 (dd, $^3J = 9.5, 3.1$ Hz, 1 H, CH-37), 3.34 (s, 3 H, CH-36-OCH₃), 3.55 (s, 3 H, CH-38-OCH₃), 3.55-3.57 (m, 1 H, CH-33), 3.59 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1 H, CH-35), 4.19 (d, $^3J = 5.7$ Hz, 1 H, CH-26), 4.29 (dd, $^3J = 6.3, 4.4$ Hz, 1 H, CH-32), 5.32 (dd, $^3J = 14.9, 11.1$ Hz, 1 H, CH-28), 5.59 (dd, $^3J = 15.2, 6.3$ Hz, 1 H, CH-31), 5.87 (dd, $^3J = 14.9, 10.4$ Hz, 1 H, CH-29), 6.03 (dd, $^3J = 15.2, 10.4$ Hz, 1 H, CH-30), 7.31-7.43 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.62-7.64 (m, 2 H, CH_{Ar}), 7.67-7.69 (m, 2 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.6 [q, OSi(CH₃)], -4.6 [q, OSi(CH₃)], -4.4 [q, OSi(CH₃)], -4.4 [q, OSi(CH₃)], 3.3 [t, Si(CH₂CH₃)₃], 7.4 (q, CH₃-45), 7.8 [q, Si(CH₂CH₃)₃], 15.6 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 26.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 31.6 (t, CH₂-24), 38.6 (d, CH-27), 61.0 (q, CH-36-OCH₃), 62.2 (q, CH-38-OCH₃), 69.9 (d, CH-39), 74.1 (d, CH-32), 76.0 (d, CH-37), 77.0 (d, CH-33), 80.4 (d, CH-26), 81.2 (d, CH-36), 82.8 (d, CH-38), 102.8 (d, CH-35), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 128.7 (d, CH-31), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 130.6 (d, CH-29), 130.9 (d, CH-28), 132.5 (d, CH-30), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 213.8 (s, C-25).

HRMS (ESI): C₅₄H₉₄O₈Si₄ [(M+NH₄⁺) ber.: 1000.6364 gef.: 1000.6360
[(M+Na⁺) ber.: 1005.5918 gef.: 1005.5919.

2.6. Synthese des C12-C40-Aldols

Aldol 219



Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 890 mg Keton **38** (803 µmol, 1.00 Äq.) in 5.5 mL Tetrahydrofuran wurde innerhalb von sechs Minuten mit 2.11 mL Tetramethylpiperidinmagnesiumbromid · Lithiumchlorid (0.76 M in Tetrahydrofuran/Toluol, 1.61 mmol, 2.00 Äq.) versetzt. Die orangefarbene Lösung wurde für 2.5 Stunden unter Lichtausschluss gerührt und daraufhin 1.15 mL (-)-Diisopinocampheylborchlorid (50-65% in Heptan, 1.61 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben. Nach weiteren zwei Stunden wurde eine Lösung von 1.42 g Aldehyd **66** (2.01 mmol, 2.50 Äq.) in 5.5 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Die Lösung wurde innerhalb von 17 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von 50 mL Kaliumnatriumtartrat-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit 5 × 50 mL Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und diese wässrige Phase wurde erneut mit 50 mL Ethylacetat extrahiert. Alle vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der

Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (300 mL SiO₂, P/E = 30/1 → 5/1) aufgereinigt und ein Gemisch aus Aldol **219**, dessen Diisopinocampheylbor-Aldol-Addukt **220**, Keton **38** sowie Alkohol **157** als farbloses Öl erhalten.

Dieses Gemisch wurde in einem Gemisch aus 25 mL Dichlormethan und 25 mL Methanol gelöst und bei Raumtemperatur mit 350 mg 8-Hydroxychinolin (2.41 mmol, 3.00 Äq.) versetzt. Nach 2.5 Stunden Rühren wurden weitere 350 mg 8-Hydroxychinolin (2.41 mmol, 3.00 Äq.) und 25 mL Dichlormethan zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von 25 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet, die wässrige Phase mit 4 × 25 mL Dichlormethan und 25 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (100 mL SiO₂, P/E = 25/1 → 1/5) aufgereinigt. Es wurden 679 mg Aldol **219** (374 µmol, 40%) als farbloser Schaum, 331 mg Keton **38** (299 µmol, 37% reisoliert) und 953 mg Alkohol **157** (1.34 mmol, 67% reisoliert) erhalten.

DC: $R_f = 0.45$ (P/E = 7/1), [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +30.0$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3510 (w, br.) (ν O–H), 3072 (w) 3049 (w) (ν C_{Ar}–H), 2955 (s) 2931 (s) 2876 (m) 2858 (m) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1725 (w) (ν C=O), 1462 (m) (ν C=C), 1112 (vs) 1080 (vs) 998 (s) (ν C–O), 822 (s).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.04 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.10 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.45 [q, ³J = 8.0 Hz, 6 H, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.59-0.66 [m, 12 H, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 0.82-0.83 (m, 3 H, CH₃-45), 0.84 [t, ³J = 8.0 Hz, 9 H, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.87-0.88 (m, 3 H, CH₃-44), 0.91 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.93 [t, ³J = 8.0 Hz, 9 H, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 0.96 [t, ³J = 8.0 Hz, 9 H, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃], 1.02 (d, ³J = 6.5 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.04 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.06 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.07 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.11 (d, ³J = 6.6 Hz, 3 H, CH₃-34), 1.62-1.64 (m, 1 H, CH-22), 2.32-2.38 (m, 3 H, CH₂-20, CH-27), 2.65 (d, ³J = 3.0 Hz, 1 H, CH-38), 2.86 (q, ³J = 6.5 Hz, 1 H, CH-39), 3.04 (br. s, 1 H, OH), 3.04-3.08 (m, 1 H, CH-24), 3.10 (dd, ³J = 9.7, 7.6 Hz, 1 H, CH-36), 3.17 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.38 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 3.38-3.41 (m, 1 H, CHH-12), 3.43 (d, ³J = 7.6 Hz, 1 H, CH-35), 3.44-3.46 (m,

1 H, CH-33), 3.49 (dd, $^3J = 9.7, 3.0$ Hz, 1 H, CH-37), 3.53 (dd, $^2J = 9.7$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, 1 H, CHH-12), 3.91-3.95 (m, 2 H, CH-21, CH-23), 4.19-4.24 (m, 2 H, CH-13, CH-32), 4.34 (d, $^3J = 2.8$ Hz, 1 H, CH-26), 5.52-5.58 (m, 3 H, CH-19, CH-28, CH-31), 5.68 (dd, $^3J = 14.7, 6.3$ Hz, 1 H, CH-14), 5.87 (dd, $^3J = 15.0, 10.5$ Hz, 1 H, CH-29), 5.99-6.11 (m, 5 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 7.26-7.45 (m, 18 H, CH_{Ar}), 7.59-7.64 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.68-7.74 (m, 6 H, CH_{Ar}).

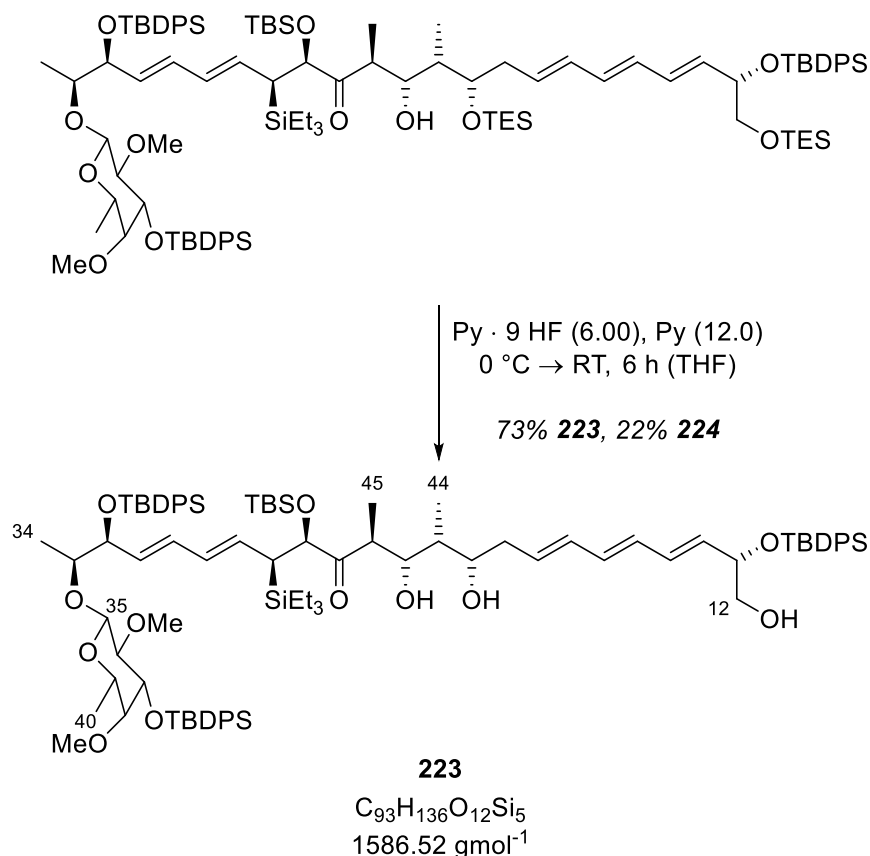
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.6 [q, OSi(CH₃)], -4.2 [q, OSi(CH₃)], 3.3 [t, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃], 4.4 [t, CH₂-12-OSi(CH₂CH₃)₃], 5.4 [t, CH-21-OSi(CH₂CH₃)₃], 6.9 [q, CH₂-12-OSi(CH₂CH₃)₃], 7.0 [q, CH-21-OSi(CH₂CH₃)₃], 8.0 [q, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃], 13.8 (q, CH₃-45), 14.3 (q, CH₃-44), 15.6 (q, CH₃-34), 16.7 (q, CH₃-40), 18.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.6 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 36.5 (d, CH-27), 36.6 (d, CH-22), 38.8 (t, CH₂-20), 44.5 (d, CH-24), 60.5 (q, CH-36-OCH₃), 62.1 (q, CH-38-OCH₃), 67.3 (t, CH₂-12), 69.7 (d, CH-39), 74.3 (d, CH-32), 74.5 (d, CH-13), 76.2 (d, CH-37), 77.4 (d, CH-21^a), 77.6 (d, CH-23^a), 77.8 (d, CH-33^a), 80.9 (d, CH-36), 81.1 (d, CH-26), 82.1 (d, CH-38), 102.9 (d, CH-35), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.9 (d, CH-31), 129.4 (d, CH-19^b), 129.5 (d, CH-29^b), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 131.1 (d, CH-15^c), 131.3 (d, CH-16^{cd}), 132.3 (d, CH-17^d), 132.8 (d, CH-18^d), 133.2 (d, CH-30^d), 133.9 (d, CH-14^e), 133.9 (d, CH-28^e), 133.9 (s, C_{Ar}^e), 134.0 (s, C_{Ar}), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 134.5 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}), 214.7 (s, C-25).

^{abcde} Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₁₀₅H₁₆₄O₁₂Si₇

Int. 64%	[(M+NH ₄ ⁺)]	ber.: 1831.0946	gef.: 1831.1003
Int. 100%	[(M+NH ₄ ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1832.0979	gef.: 1832.1023
Int. 87%	[(M+NH ₄ ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1833.1013	gef.: 1833.1042
Int. 69%	[(M+Na ⁺)]	ber.: 1836.0500	gef.: 1836.0475
Int. 100%	[(M+Na ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1837.0533	gef.: 1837.0564
Int. 92%	[(M+Na ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1838.0567	gef.: 1838.0587
Int. 53%	[(M+K ⁺)]	ber.: 1852.0239	gef.: 1852.0305

Int. 100%	[(M+K ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1853.0273	gef.: 1853.0316
Int. 91%	[(M+K ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1854.0306	gef.: 1854.0326.

Triol 223

Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 40.0 mg Aldol **219** (22.0 µmol, 1.00 Äq.) in 700 µL Tetrahydrofuran wurde mit 7.0 µL Pyridin (7.0 mg, 88.0 µmol, 4.00 Äq.) und 10.4 µL HF/Pyridin (70%/30%, 11.4 mg, 44.0 µmol, 2.00 Äq.) versetzt und bei 0 °C gerührt. Nach drei und fünf Stunden wurden jeweils erneut 7.0 µL Pyridin (7.0 mg, 88.0 µmol, 4.00 Äq.) und 10.4 µL HF/Pyridin (70%/30%, 11.4 mg, 44.0 µmol, 2.00 Äq.) zugegeben und fünf Stunden nach Beginn der Reaktion wurde das Kältebad entfernt. Sechs Stunden nach Beginn der Reaktion wurde die Reaktion durch Zugabe von 3 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet, die wässrige Phase mit 3 × 20 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Diese wässrige Phase wurde mit 20 mL Ethylacetat extrahiert und alle vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (20 mL

SiO₂, P/E = 3/1) aufgereinigt und 25.6 mg Triol **223** (16.1 μmol, 73%) wurden als farbloses Öl erhalten. Außerdem wurden 6.9 mg Diol **224** (4.4 μmol, 20%) isoliert.

DC: $R_f = 0.61$ (P/E = 2/3), [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +26.0$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3413 (w, br.) (ν O–H), 2958 (m) 2928 (s) 2857 (m) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1723 (s) (ν C=O), 1258 (vs) 1097 (vs) (ν C–O).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.08 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.10 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.64 [*virt.* qd, ³ $J = 7.9$, 1.8 Hz, 6 H, Si(CH₂CH₃)₃], 0.89-0.91 (m, 6 H, CH₃-44, CH₃-45), 0.92 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.96 [t, ³ $J = 7.9$ Hz, 9 H, Si(CH₂CH₃)₃], 1.02 (d, ³ $J = 6.4$ Hz, 3 H, CH₃-40), 1.04 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.07 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.08 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.11 (d, ³ $J = 6.3$ Hz, 3 H, CH₃-34), 1.60-1.62 (m, 1 H, CH-22), 2.17 (dd, ³ $J = 10.7$, 3.5 Hz, 1 H, CH-27), 2.20-2.28 (m, 1 H, CHH-20), 2.30-2.38 (m, 1 H, CHH-20), 2.67 (d, ³ $J = 3.0$ Hz, 1 H, CH-38), 2.87 (q, ³ $J = 6.4$ Hz, 1 H, CH-39), 3.10 (dd, ³ $J = 9.6$, 7.7 Hz, 1 H, CH-36), 3.14-3.18 (m, 1 H, CH-24), 3.16 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.39 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 3.42 (d, ³ $J = 7.7$ Hz, 1 H, CH-35), 3.44-3.46 (m, 1 H, CH-33), 3.48-3.49 (m, 2 H, CH₂-12), 3.50-3.51 (m, 1 H, CH-37), 3.89 (ddt, ³ $J = 10.1$, 6.7, 3.2 Hz, 1 H, CH-21), 4.01 (dd, ³ $J = 9.5$, 2.0 Hz, 1 H, CH-23), 4.24-4.26 (m, 1 H, CH-32), 4.28-4.30 (m, 1 H, CH-13), 4.34 (d, ³ $J = 3.5$ Hz, 1 H, CH-26), 5.39 (dd, ³ $J = 14.9$, 10.7 Hz, 1 H, CH-28), 5.57 (dd, ³ $J = 9.5$, 5.7 Hz, 1 H, CH-31), 5.60 (dd, ³ $J = 8.8$, 6.0 Hz, 1 H, CH-14), 5.67 (dt, ³ $J = 14.8$, 7.4 Hz, 1 H, CH-19), 5.88 (dd, ³ $J = 14.9$, 10.4 Hz, 1 H, CH-29), 5.94-6.14 (m, 5 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 7.28-7.45 (m, 18 H, CH_{Ar}), 7.59-7.74 (m, 12 H, CH_{Ar}).

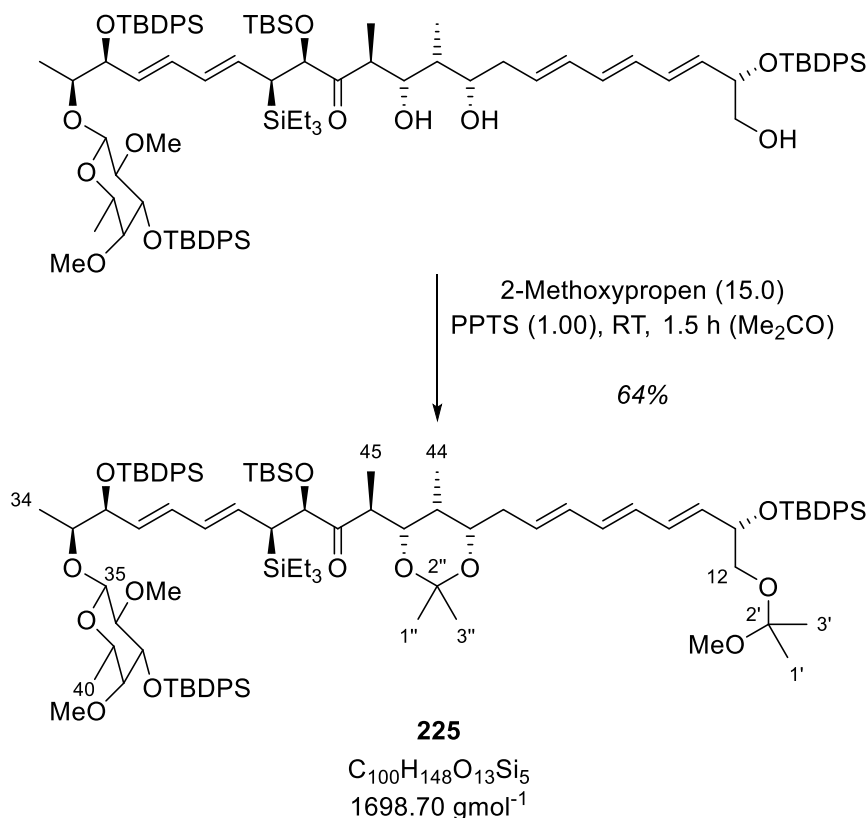
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.7 [q, OSi(CH₃)], -4.1 [q, OSi(CH₃)], 3.4 [t, Si(CH₂CH₃)₃], 4.8 (q, CH₃-44), 7.9 [q, Si(CH₂CH₃)₃], 13.3 (q, CH₃-45), 15.6 (q, CH₃-34), 16.7 (q, CH₃-40), 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.6 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 37.0 (d, CH-22), 38.2 (d, CH-27), 38.9 (t, CH₂-20), 44.8 (d, CH-24), 60.4 (q, CH-36–OCH₃), 62.1 (q, CH-38–OCH₃), 67.0 (t, CH₂-12), 69.7 (d, CH-39), 74.1 (d, CH-32), 75.0 (d, CH-13), 76.2 (d, CH-37), 76.3 (d, CH-21), 77.6 (d, CH-33), 78.4 (d, CH-23), 80.6 (d, CH-26), 80.9 (d, CH-36), 82.1 (d, CH-38), 103.0 (d, CH-35), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.9 (d, CH_{Ar}), 128.5 (d, CH-31), 129.5 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}),

129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH_{Ar}), 130.4 (d, CH-29), 130.7 (d, CH-15), 131.1 (d, CH-19), 131.9 (d, CH-14), 132.2 (d, CH-28*), 132.3 (d, CH-16*#), 132.4 (d, CH-17#), 133.2 (d, CH-18, CH-30), 133.5 (s, C_{Ar}), 133.9 (s, C_{Ar}), 134.0 (s, C_{Ar}), 134.2 (s, C_{Ar}), 134.3 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 135.9 (d, CH_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}), 216.3 (s, C-25).

*# Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₉₃H₁₃₆O₁₂Si₅

Int. 84%	[(M+NH ₄ ⁺)]	ber.: 1602.9216	gef.: 1602.9229
Int. 100%	[(M+NH ₄ ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1603.9250	gef.: 1603.9257
Int. 60%	[(M+NH ₄ ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1604.9283	gef.: 1604.9276
Int. 74%	[(M+Na ⁺)]	ber.: 1607.8770	gef.: 1607.8737
Int. 100%	[(M+Na ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1608.8804	gef.: 1608.8830
Int. 54%	[(M+Na ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1609.8837	gef.: 1609.8866.

Acetal **225**

Eine Lösung von 26.6 mg Triol **223** (16.8 μ mol, 1.00 Äq.) in 500 μ L Aceton wurde mit 4.2 mg PPTS (16.8 μ mol, 1.00 Äq.) und 24.1 μ L 2-Methoxypropanon (18.1 mg, 251 μ mol, 15.0 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit 3 \times 10 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (20 mL SiO₂, P/E = 10/1 \rightarrow 7/1) aufgereinigt und 17.4 mg Acetal **225** (10.7 μ mol, 64%) wurden als farbloses Öl erhalten.

Das Produkt zeigte leichte Zersetzung während der Säulenchromatographie unter Abspaltung des Methoxy-Acetals an OH-12.

DC: $R_f = 0.54$ (P/E = 3/1), [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +20.0$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2956 (m) 2927 (s) 2856 (m) ($\nu_{\text{as,s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1724 (m) ($\nu \text{C=O}$), 1260 (s) 1111 (vs) ($\nu \text{C-O}$).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.07 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.12 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.63 [virt. qd, ³J = 7.9, 3.4 Hz, 6 H, Si(CH₂CH₃)₃], 0.81 (d, ³J = 7.0 Hz, 3 H, CH₃-45), 0.84 (d, ³J = 6.8 Hz, 3 H, CH₃-44), 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.96 [t, ³J = 7.9 Hz, 9 H, Si(CH₂CH₃)₃], 1.02 (d, ³J = 6.4 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.04 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.07 [s, 18 H, 2 OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.11 (d, ³J = 6.5 Hz, 3 H, CH₃-34), 1.18 (s, 3 H, CH₃-1'), 1.20 (s, 3 H, CH₃-3'), 1.31 (s, 3 H, CH₃-1''), 1.34 (s, 3 H, CH₃-3''), 1.40-1.43 (m, 1 H, CH-22), 2.15-2.21 (m, 2 H, CHH-20, CH-27), 2.31-2.37 (m, 1 H, CHH-20), 2.66 (d, ³J = 3.0 Hz, 1 H, CH-38), 2.86 (q, ³J = 6.4 Hz, 1 H, CH-39), 3.02 (s, 3 H, C-2'-OCH₃), 3.09 (dd, ³J = 9.7, 7.7 Hz, 1 H, CH-36), 3.15 (s, 3 H, CH-36-OCH₃), 3.19 (virt. dd, ³J = 10.2, 7.1 Hz, 1 H, CH-24), 3.23 (dd, ³J = 9.4, 5.9 Hz, 1 H, CHH-12), 3.34 (dd, ³J = 9.4, 6.4 Hz, 1 H, CHH-12), 3.38 (s, 3 H, CH-38-OCH₃), 3.44 (d, ³J = 7.7 Hz, 1 H, CH-35), 3.46-3.48 (m, 1 H, CH-33), 3.49 (dd, ³J = 9.7, 3.0 Hz, 1 H, CH-37), 3.91 (td, ³J = 7.1, 2.1 Hz, 1 H, CH-21), 4.06 (dd, ³J = 10.2, 2.1 Hz, 1 H, CH-23), 4.21-4.23 (m, 1 H, CH-32), 4.24 (d, ³J = 3.4 Hz, 1 H, CH-26), 4.31 (virt. q, ³J = 6.2 Hz, 1 H, CH-13), 5.48 (dd, ³J = 14.9, 10.4 Hz, 1 H, CH-28), 5.52 (dd, ³J = 15.2, 6.5 Hz, 1 H, CH-31), 5.60 (virt. dd, ³J = 13.8, 7.2 Hz, 1 H, CH-19), 5.67 (dd, ³J = 14.9, 6.2 Hz, 1 H, CH-14), 5.85 (dd, ³J = 14.9, 10.5 Hz, 1 H, CH-29), 5.99 (dd, ³J = 15.2, 10.5 Hz, 1 H, CH-30), 6.02-6.08 (m, 3 H, CH-15, CH-16, CH-17), 6.09-6.14 (m, 1 H, CH-18), 7.27-7.45 (m, 18 H, CH_{Ar}), 7.59-7.66 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.70-7.74 (m, 6 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.7 [q, OSi(CH₃)], -4.1 [q, OSi(CH₃)], 3.7 [t, Si(CH₂CH₃)₃], 4.8 (q, CH₃-44), 8.0 [q, Si(CH₂CH₃)₃], 12.1 (q, CH₃-45), 15.5 (q, CH₃-34), 16.7 (q, CH₃-40), 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 (q, CH₃-1''), 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.6 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 24.4 (q, CH₃-1'), 24.4 (q, CH₃-3'), 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.2 [q, 2 OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 29.9 (q, CH₃-3''), 31.7 (d, CH-22), 36.5 (t, CH₂-20), 36.9 (d, CH-27), 41.9 (d, CH-24), 48.5 (q, CH-2'-OCH₃), 60.5 (q, CH-36-OCH₃), 62.1 (q, CH-38-OCH₃), 65.5 (t, CH₂-12), 69.7 (d, CH-39), 73.1 (d, CH-21), 73.2 (d, CH-13), 74.3 (d, CH-32), 75.9 (d, CH-23), 76.2 (d, CH-37), 77.4 (d, CH-33), 80.9 (d, CH-26), 80.9 (d, CH-36), 82.1 (d, CH-38), 99.0 (s, C-2'), 100.0 (q, C-2'), 102.7 (d, CH-35), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH-31), 129.5 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH-19^a), 130.0 (d, CH-29^a), 131.0 (d, CH-15^b), 131.0 (d, CH-16^{bc}), 132.7 (d, CH-17^{bc}), 132.8 (d, CH-18^c), 133.0 (d, CH-30), 133.3 (d, CH-28), 133.6 (d, CH-14), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.1 (s,

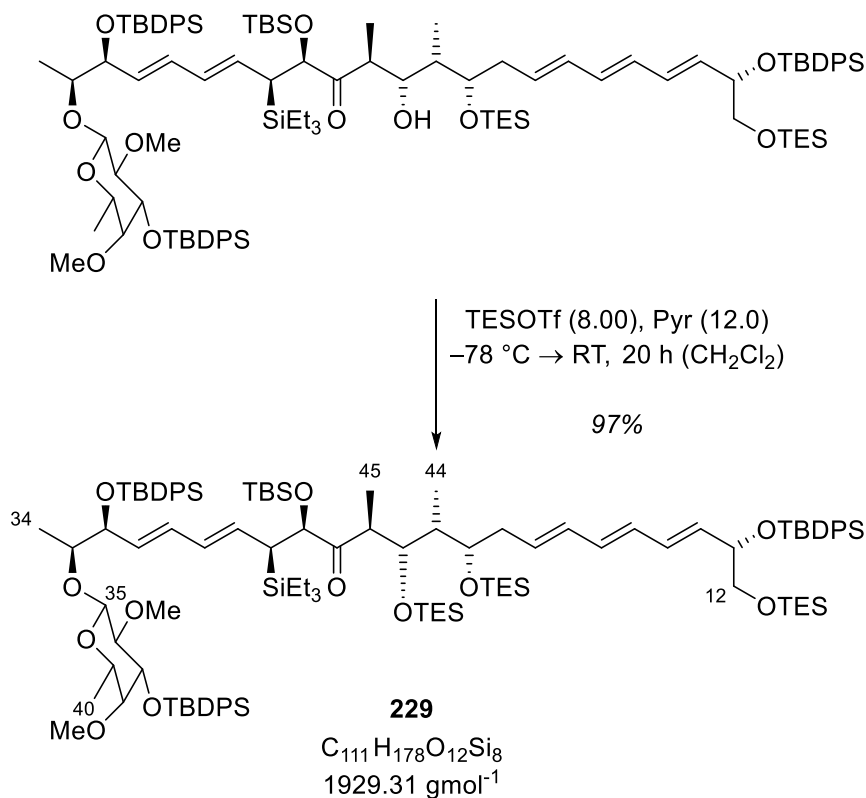
C_{Ar} , 134.4 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 134.5 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, 2 C, 2 CH_{Ar}), 136.2 (d, 2 C, 2 CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}), 213.8 (s, C-25).

^{abc} Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): $C_{100}H_{148}O_{13}Si_5$

Int. 76%	$[(M-C_4H_8O+NH_4^+)]$	ber.: 1642.9529	gef.: 1642.9554
Int. 100%	$[(M-C_4H_8O+NH_4^+, ^{13}C)]$	ber.: 1643.9563	gef.: 1643.9569
Int. 71%	$[(M-C_4H_8O+NH_4^+, 2 ^{13}C)]$	ber.: 1644.9596	gef.: 1644.9598.

TES-Aldol 229



Eine auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung von 769 mg Aldol **19** ($424\text{ }\mu\text{mol}$, 1.00 Äq.) in 16 mL Dichlormethan wurde mit $410\text{ }\mu\text{L}$ Pyridin (402 mg , 5.08 mmol , 12.0 Äq.) und $766\text{ }\mu\text{L}$ Triethylsilyltrifluormethansulfonat (896 mg , 3.39 mmol , 8.00 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 20 Stunden auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurde die Lösung auf 50 mL Ammoniumchlorid-Lösung geschüttelt, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit $3 \times 50\text{ mL}$ Diethylether extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, diese wässrige Phase wurde mit 50 mL Diethylether extrahiert und alle vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und Reste von Pyridin wurden durch azeotrope Destillation mit 3×50 Toluol entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (250 mL SiO₂, P/E = 30/1 → 10/1) aufgereinigt und 793 mg TES-Aldol **229** (411 μmol, 97%) wurden als farbloser Schaum erhalten.

DC: $R_f = 0.49$ (P/E = 7/1), [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +28.0$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3072 (w) 3050 (w) (v C_{Ar}-H), 2955 (vs) 2933 (vs) 2877 (s) 2858 (s) (v_{as,s} C_{sp3}-H), 1717 (w) (v C=O), 1472 (m) (v C=C), 1113 (vs) 1096 (vs) 999 (s) (v C-O), 739 (vs).

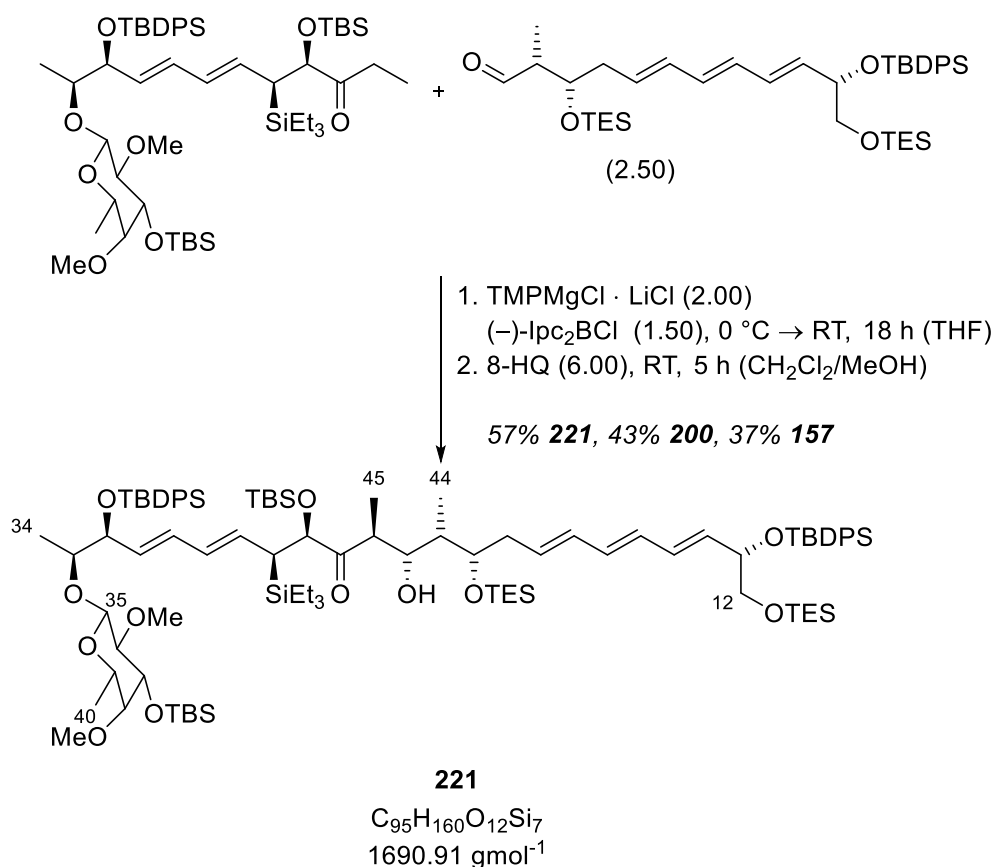
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.10 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.11 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.46 [q, ³J = 8.0 Hz, 6 H, CH₂-12-OSi(CH₂CH₃)₃], 0.54 [q, ³J = 7.7 Hz, 6 H, CH-23-OSi(CH₂CH₃)₃], 0.61 [q, ³J = 8.1 Hz, 6 H, CH-21-OSi(CH₂CH₃)₃], 0.65-0.70 [m, 6 H, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃], 0.72 (d, ³J = 7.2 Hz, 3 H, CH₃-45), 0.85 [t, ³J = 8.0 Hz, 9 H, CH₂-12-OSi(CH₂CH₃)₃], 0.90 (d, ³J = 6.9 Hz, 3 H, CH₃-44), 0.91 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.95 [t, ³J = 8.1 Hz, 9 H, CH-21-OSi(CH₂CH₃)₃], 0.97 [t, ³J = 7.7 Hz, 9 H, CH-23-OSi(CH₂CH₃)₃], 0.98 [t, ³J = 8.1 Hz, 9 H, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃], 1.02 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.02-1.03 (m, 3 H, CH₃-40), 1.06 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.07 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.09 (d, ³J = 6.3 Hz, 3 H, CH₃-34), 1.58-1.63 (m, 1 H, CH-22), 2.09 (dd, ³J = 11.0, 3.2 Hz, 1 H, CH-27), 2.31-2.36 (m, 1 H, CHH-20), 2.46-2.51 (m, 1 H, CHH-20), 2.68 (d, ³J = 3.1 Hz, 1 H, CH-38), 2.86 (q, ³J = 6.3 Hz, 1 H, CH-39), 3.10 (dd, ³J = 9.6, 7.7 Hz, 1 H, CH-36), 3.14 (s, 3 H, CH-36-OCH₃), 3.32-3.35 (m, 1 H, CH-24), 3.39-3.42 (m, 3 H, CHH-12, CH-33, CH-35), 3.40 (s, 3 H, CH-38-OCH₃), 3.47-3.49 (m, 1 H, CH-37), 3.54 (dd, ²J = 9.8 Hz, ³J = 6.0 Hz, 1 H, CHH-12), 3.61-3.64 (m, 1 H, CH-21), 4.11 (d, ³J = 9.4 Hz, 1 H, CH-23), 4.19-4.21 (m, 2 H, CH-13, CH-26), 4.22-4.24 (m, 1 H, CH-32), 5.27 (dd, ³J = 14.8, 11.0 Hz, 1 H, CH-28), 5.55 (dd, ³J = 15.2, 5.9 Hz, 1 H, CH-31), 5.63 (dd, ³J = 14.6, 6.4 Hz, 1 H, CH-14), 5.71 (ddd, ³J = 14.5, 9.2, 5.5 Hz, 1 H, CH-19), 5.85 (dd, ³J = 14.8, 10.5 Hz, 1 H, CH-29), 5.95-6.11 (m, 5 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 7.30-7.43 (m, 18 H, CH_{Ar}), 7.56-7.65 (m, 6 H, CH_{Ar}), 7.69-7.74 (m, 6 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.8 [q, OSi(CH₃)], -3.7 [q, OSi(CH₃)], 3.6 [t, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃], 4.4 [t, CH₂-12-OSi(CH₂CH₃)₃], 5.4 [t, CH-21-OSi(CH₂CH₃)₃], 5.9 [t, CH-23-OSi(CH₂CH₃)₃], 6.9 [q, CH₂-12-OSi(CH₂CH₃)₃], 7.2 [q, CH-21-OSi(CH₂CH₃)₃], 7.4 [q, CH-23-OSi(CH₂CH₃)₃], 8.0 [q, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃], 9.7 (q, CH₃-44), 13.0 (q, CH₃-45), 15.6 (q, CH₃-34), 16.7 (q, CH₃-40), 18.2 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.6 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 25.9 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 38.4 (t, CH₂-20), 39.5 (d, CH-27), 40.3 (d, CH-22), 45.7 (d, CH-24), 60.4 (q, CH-36-OCH₃), 62.1 (q, CH-38-OCH₃), 67.3 (t, CH₂-12), 69.7 (d, CH-39), 72.9 (d, CH-23), 73.7 (d, CH-21), 74.0 (d, CH-32), 74.8 (d, CH-13), 76.2 (d, CH-37), 77.6 (d, CH-33), 80.7 (d, CH-26), 80.9 (d, CH-36), 82.1 (d, CH-38), 103.1 (d, CH-35), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 128.2 (d, CH-31), 129.5 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 130.6 (d, CH-16*), 130.6 (d, CH-19[#]), 130.9 (d, CH-29), 131.5 (d, CH-15), 131.8 (d, CH-28), 132.3 (d, CH-30), 132.8 (d, CH-17), 133.2 (d, CH-14[#]), 133.3 (d, CH-18[#]), 133.9 (s, C_{Ar}), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.2 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 215.5 (s, C-25).

*# Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₁₁₁H₁₇₈O₁₂Si₈ Keine Ionisation möglich.

Aldol 221



Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 1.67 g Keton **200** (1.70 mmol, 1.00 Äq.) in 13 mL Tetrahydrofuran wurde tropfenweise mit 4.46 mL einer Lösung von Tetramethylpiperidin-Lithiumchlorid (0.76 M in Tetrahydrofuran/Toluol, 3.39 mmol, 2.00 Äq.) versetzt und für drei Stunden gerührt. Anschließend wurden 1.82 mL einer Lösung von (-)-Diisopinocampheylborchlorid (50-65% in Heptan, 2.54 mmol, 1.50 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für weitere zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 3.00 g Aldehyd **66** (4.24 mmol, 2.50 Äq.) in 13 mL Tetrahydrofuran zugegeben und das Reaktionsgemisch innerhalb von 18 Stunden auf Raumtemperatur aufgetaut. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 25 mL Kaliumnatriumtartrat-Lösung beendet und die wässrige Phase mit 3 × 25 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 25 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (400 mL SiO₂, P/E = 30/1 → 5/1) aufgereinigt. Es wurden 2.67 g eines Gemisches aus Diisopinocampheylbor-Aldol-Addukt **222**, Aldol **221** und Keton **200** isoliert. Des Weiteren wurden 256 mg Keton **200** (260 µmol, 15%) sowie 1.10 g Alkohol **157** (1.55 mmol, 37%) erhalten.

Das Aldol-Gemisch wurde in 10 mL Dichlormethan und 50 mL Methanol gelöst und mit 1.18 g 8-Hydroxychinolin (8.12 mmol, 6.00 Äq.) versetzt. Die braune Lösung wurde für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 50 mL Dichlormethan sowie 50 mL gesättigter Kupfer(II)-sulfat-Lösung versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit weiteren 50 mL Kupfer(II)-sulfat-Lösung gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 3×50 mL Dichlormethan extrahiert, alle vereinigten organischen Phasen über Celite[®] filtriert und mit 50 mL Diethylether nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (350 mL SiO₂, P/E = 1/0 → 10/1) aufgereinigt. Es wurden 138 mg Aldol **221** (81.5 µmol, 5%) sowie in einer weiteren Fraktion ein Gemisch aus 1.50 g Aldol **221** (888 µmol, 52%) 463 mg Keton **200** (471 µmol, 28%) isoliert.

Das Produkt wurde als Gemisch mit den korrigierten Äquivalenten an Reagenzien in der nächsten Reaktionsstufe umgesetzt und das Keton **200** anschließend säulenchromatographisch abgetrennt.

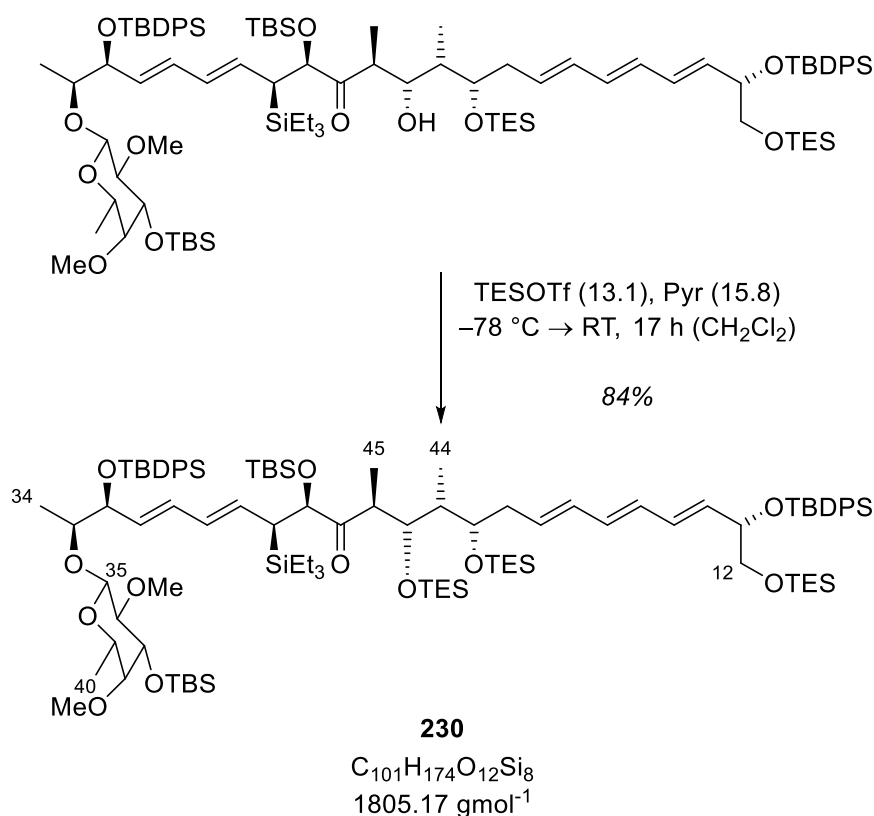
DC: $R_f = 0.45$ (P/E = 7/1), [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +28.2$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3502 (w, br.) (ν O–H), 3072 (w) 3049 (w) (ν C_{Ar}–H), 2954 (s) 2932 (s) 2877 (m) 2858 (m) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1720 (w) (ν C=O), 1461 (m) (ν C=C), 1112 (vs) 1070 (vs) 998 (vs) (ν C–O).

HRMS (ESI): C₉₅H₁₆₀O₁₂Si₇

Int. 79%	[(M+NH ₄ ⁺)]	ber.: 1707.0633	gef.: 1707.0669
Int. 100%	[(M+NH ₄ ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1708.0666	gef.: 1708.0697
Int. 56%	[(M+NH ₄ ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1709.0700	gef.: 1709.0729
Int. 82%	[(M+Na ⁺)]	ber.: 1712.0187	gef.: 1712.0225
Int. 100%	[(M+Na ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1713.0220	gef.: 1713.0253
Int. 55%	[(M+Na ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1714.0254	gef.: 1714.0289.

Silylether **230**

Eine auf -78 °C gekühlte Lösung von 634 mg Aldol **221** (375 μmol , 1.00 Äq.) in 19 mL Dichlormethan wurde mit 478 μL Pyridin (468 mg, 5.92 mmol, 15.8 Äq.) und 890 μL Triethylsilyltrifluormethansulfonat (1.09 g, 4.92 mmol, 13.1 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 17 Stunden auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurden 50 mL Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben, die wässrige Phase wurde mit $3 \times 50\text{ mL}$ Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (250 mL SiO_2 , P/E = 25/1 \rightarrow 10/1) aufgereinigt und 567 mg Silylether **230** (314 μmol , 84%) wurden als farbloser Schaum erhalten.

DC: $R_f = 0.59$ (P/E = 7/1), [UV, KMnO_4 , CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +26.8$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3072 (w) 3049 (w) ($\nu \text{ C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 3017 (w), 2955 (vs) 2934 (vs) 2910 (s) 2877 (s) 2859 (s) ($\nu_{\text{as,s}} \text{ C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1716 (m) ($\nu \text{ C=O}$), 1462 (m) ($\nu \text{ C=C}$), 1113 (vs) 1094 (vs) ($\nu \text{ C-O}$).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.06 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.06 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.09 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.11 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.45 [q, ³J = 7.9 Hz, 6 H, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.57 [q, ³J = 7.6 Hz, 6 H, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.62 [q, ³J = 7.9 Hz, 6 H, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.66 [virt. dd, J = 7.9, 3.8 Hz, 6 H, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 0.75 (d, ³J = 7.2 Hz, 3 H, CH₃-45), 0.84 [t, ³J = 7.9 Hz, 9 H, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.86-0.88 (m, 3 H, CH₃-44), 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.91 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.92-0.95 [m, 18 H, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.98 [t, ³J = 8.2 Hz, 9 H, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 1.03 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.06 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.13 (d, ³J = 6.4 Hz, 3 H, CH₃-34), 1.16 (d, ³J = 6.5 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.57-1.62 (m, 1 H, CH-22), 2.09 (dd, ³J = 11.0, 3.3 Hz, 1 H, CH-27), 2.30-2.37 (m, 1 H, CHH-20), 2.45-2.50 (m, 1 H, CHH-20), 2.95 (dd, ³J = 9.5, 7.8 Hz, 1 H, CH-36), 2.97 (d, ³J = 3.0 Hz, 1 H, CH-38), 3.07 (q, ³J = 6.5 Hz, 1 H, CH-39), 3.28 (dd, ³J = 9.5, 3.0 Hz, 1 H, CH-37), 3.32 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.33-3.37 (m, 1 H, CH-24), 3.40 (dd, ²J = 9.8 Hz, ³J = 6.7 Hz, 1 H, CHH-12), 3.50-3.55 (m, 2 H, CHH-12, CH-33), 3.55 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 3.57 (d, ³J = 7.8 Hz, 1 H, CH-35), 3.60-3.63 (m, 1 H, CH-21), 4.10 (d, ³J = 9.5 Hz, 1 H, CH-23), 4.18-4.22 (m, 2 H, CH-13, CH-26), 4.28 (virt. t, ³J = 5.2 Hz, 1 H, CH-32), 5.29 (dd, ³J = 14.8, 11.0 Hz, 1 H, CH-28), 5.58 (dd, ³J = 15.3, 6.2 Hz, 1 H, CH-31), 5.63 (dd, ³J = 14.8, 6.7 Hz, 1 H, CH-14), 5.67-5.75 (m, 1 H, CH-19), 5.86 (dd, ³J = 14.8, 10.5 Hz, 1 H, CH-29), 5.95-6.13 (m, 5 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 7.29-7.42 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.60-7.71 (m, 8 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.8 [q, OSi(CH₃)], -4.6 [q, OSi(CH₃)], -4.4 [q, OSi(CH₃)], -3.7 [q, OSi(CH₃)], 3.6 [t, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 4.4 [t, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 5.4 [t, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃], 5.8 [t, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 6.9 [q, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 7.2 [q, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃], 7.4 [q, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 8.0 [q, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 9.7 (q, CH₃-44), 13.1 (q, CH₃-45), 15.6 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.2 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 25.9 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 38.4 (t, CH₂-20), 39.5 (d, CH-27), 40.3 (d, CH-22), 45.6 (d, CH-24), 60.9 (q, CH-36–OCH₃), 62.2 (q, CH-38–OCH₃), 67.3 (t, CH₂-12), 69.8 (d, CH-39), 73.0 (d, CH-23), 73.7 (d, CH-21), 73.9 (d, CH-32), 74.7 (d, CH-13), 75.9 (d, CH-37), 76.9 (d, CH-33), 80.8 (d, CH-26), 81.1 (d, CH-36), 82.8 (d, CH-38), 102.7 (d, CH-35), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, 2 C, 2 CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 128.2 (d, CH-31), 129.6 (d, 2 C, 2 CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 130.5 (d, CH-16*), 130.6 (d, CH-19*), 130.9 (d, CH-29), 131.4 (d, CH-15), 131.9 (d, CH-28), 132.5 (d, CH-30), 132.8 (d, CH-17),

133.2 (d, CH-14[#]), 133.3 (d, CH-18[#]), 134.0 (s, C_{Ar}), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, 2 C, 2 CH_{Ar}), 215.6 (s, C-25).

*# Signale vertauschbar.

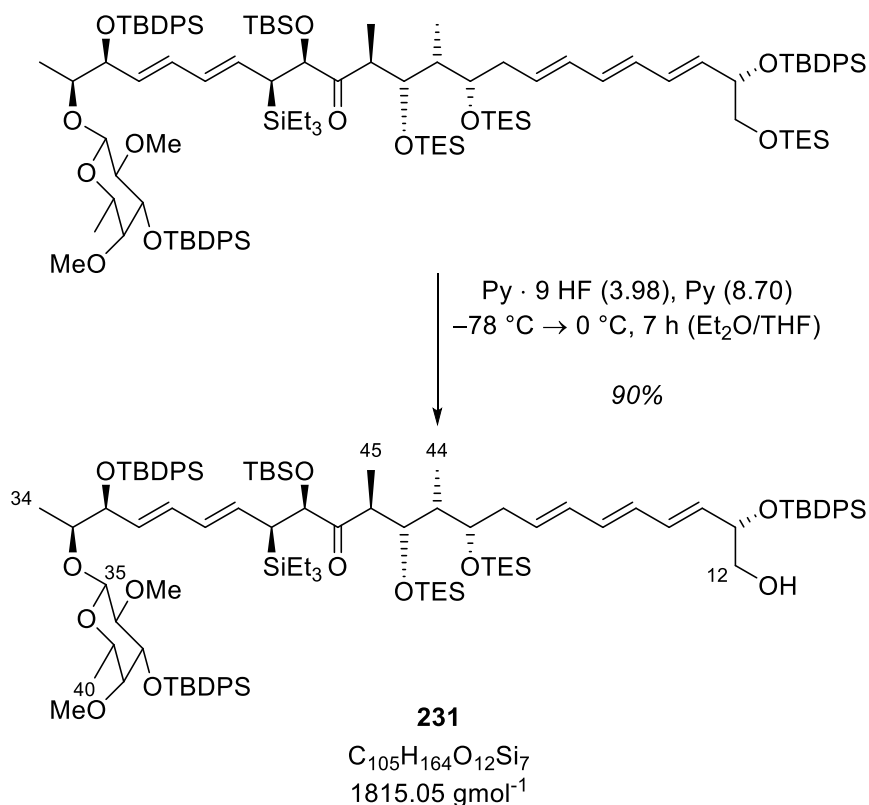
HRMS (ESI): C₁₀₁H₁₇₄O₁₂Si₈

Int. 76%	[(M+NH ₄ ⁺)]	ber.: 1821.1498	gef.: 1821.1525
Int. 100%	[(M+NH ₄ ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1822.1531	gef.: 1822.1561
Int. 67%	[(M+NH ₄ ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1823.1565	gef.: 1823.1577
Int. 68%	[(M+Na ⁺)]	ber.: 1826.1052	gef.: 1826.1089
Int. 100%	[(M+Na ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1827.1085	gef.: 1827.1114
Int. 67%	[(M+Na ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1828.1119	gef.: 1828.1126
Int. 79%	[(M+K ⁺)]	ber.: 1842.0791	gef.: 1842.0815
Int. 100%	[(M+K ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1843.0825	gef.: 1843.0841
Int. 61%	[(M+K ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1844.0858	gef.: 1844.0856.

2.7. Synthese des C1-C40-Kohlenstoffgerüsts von (-)-Pulvomycin

2.7.1. Synthese des C1-C40-Kohlenstoffgerüsts von (-)-Pulvomycin (Route A)

Alkohol 231



Zu einer auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 66.0 mg Silylether **229** ($34.2 \text{ } \mu\text{mol}$, 1.00 Äq.) in 1.1 mL Diethylether wurden nacheinander $12.0 \text{ } \mu\text{L}$ Pyridin (11.8 mg, $149 \text{ } \mu\text{mol}$, 4.35 Äq.) und $16.0 \text{ } \mu\text{L}$ HF/Pyridin (70%/30%, 17.6 mg, $67.9 \text{ } \mu\text{mol}$, 1.99 Äq.) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von fünf Stunden auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut. Anschließend wurden weitere $12.0 \text{ } \mu\text{L}$ Pyridin (11.8 mg, $149 \text{ } \mu\text{mol}$, 4.35 Äq.) und $16.0 \text{ } \mu\text{L}$ HF/Pyridin (70%/30%, 17.6 mg, $67.9 \text{ } \mu\text{mol}$, 1.99 Äq.) zugegeben. Nach weiteren zwei Stunden bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von 5 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet, wobei starkes Schäumen auftrat. Die wässrige Phase wurde mit $3 \times 10 \text{ mL}$ Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 5 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (25 mL SiO_2 , P/E = 20/1 \rightarrow 2/1) aufgereinigt und 55.8 mg Alkohol **231** ($30.7 \text{ } \mu\text{mol}$, 90%) wurden als farbloser Schaum erhalten.

Smp.: 61 °C.

DC: $R_f = 0.66$ (P/E = 2/1), [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +18.0$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3472 (w, br.) (ν O–H), 3072 (w) 3050 (w) (ν C_{Ar}–H), 2955 (vs) 2927 (vs) 2875 (s) 2856 (vs) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1716 (m) (ν C=O), 1463 (m) (ν C=C), 1113 (vs) 1093 (vs) (ν C–O).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.09 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.11 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.50-0.59 [m, 6 H, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.61 [q, ³J = 7.9 Hz, 6 H, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.68 [*virt.* td, $J = 7.8, 3.9$ Hz, 6 H, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 0.70 (d, ³J = 7.2 Hz, 3 H, CH₃-45), 0.89 (d, ³J = 6.8 Hz, 3 H, CH₃-44), 0.91 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.93-1.00 [m, 27 H, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 1.01 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.02-1.03 (m, 3 H, CH₃-40), 1.06 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.07 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.07-1.09 (m, 3 H, CH₃-34), 1.58-1.61 (m, 1 H, CH-22), 2.07 (dd, ³J = 10.9, 3.1 Hz, 1 H, CH-27), 2.33-2.39 (m, 1 H, CHH-20), 2.45-2.50 (m, 1 H, CHH-20), 2.67 (d, ³J = 3.1 Hz, 1 H, CH-38), 2.85 (q, ³J = 6.4 Hz, 1 H, CH-39), 3.09 (dd, ³J = 9.6, 7.6 Hz, 1 H, CH-36), 3.12 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.32 (*virt.* dd, ³J = 7.3, 2.2 Hz, 1 H, CH-24), 3.38-3.41 (m, 3 H, CHH-12, CH-33, CH-35), 3.39 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 3.44-3.49 (m, 2 H, CHH-12, CH-37), 3.63 (dt, ³J = 9.1, 4.2 Hz, 1 H, CH-21), 4.09 (dd, ³J = 9.5, 1.3 Hz, 1 H, CH-23), 4.19 (d, ³J = 3.1 Hz, 1 H, CH-26), 4.20-4.26 (m, 2 H, CH-13, CH-32), 5.25 (dd, ³J = 14.8, 10.9 Hz, 1 H, CH-28), 5.51 (dd, ³J = 11.5, 6.6 Hz, 1 H, CH-14), 5.54 (dd, ³J = 11.9, 6.6 Hz, 1 H, CH-31), 5.74 (ddd, ³J = 14.6, 7.9, 6.4 Hz, 1 H, CH-19), 5.84 (dd, ³J = 14.8, 10.5 Hz, 1 H, CH-29), 5.86-6.09 (m, 5 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 7.23-7.44 (m, 18 H, CH_{Ar}), 7.56-7.73 (m, 12 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.8 [q, OSi(CH₃)], -3.7 [q, OSi(CH₃)], 3.6 [t, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 5.4 [t, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃], 5.9 [t, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 7.2 [q, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃], 7.4 [q, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 8.0 [q, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 9.6 (q, CH₃-44), 12.9 (q, CH₃-45), 15.6 (q, CH₃-34), 16.7 (q, CH₃-40), 18.2 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.6 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 25.9 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 38.3 (t, CH₂-20), 39.6 (d, CH-27), 40.1 (d, CH-22), 45.7 (d, CH-24), 60.4 (q, CH-36–OCH₃), 62.1 (q, CH-38–OCH₃), 67.0 (t, CH₂-12), 69.7 (d, CH-39),

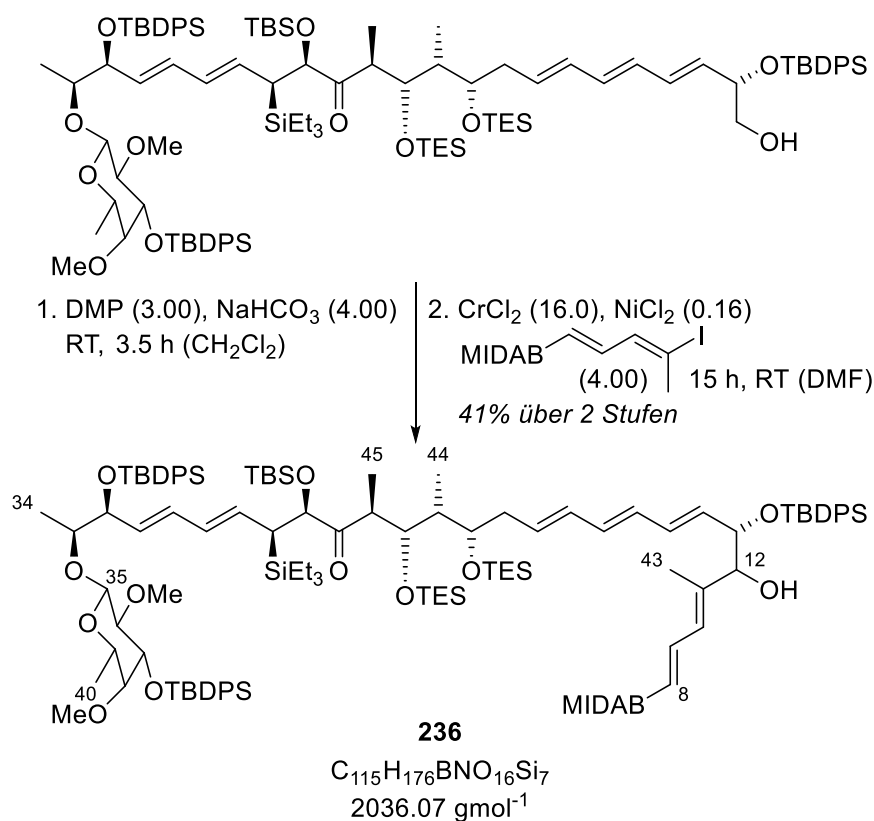
72.8 (d, CH-23), 73.5 (d, CH-21), 74.0 (d, CH-32), 75.2 (d, CH-13), 76.2 (d, CH-37), 77.6 (d, CH-33), 80.7 (d, CH-26), 80.9 (d, CH-36), 82.1 (d, CH-38), 103.0 (d, CH-35), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, 2 C, 2 CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 128.2 (d, CH-31), 129.5 (d, CH-15*), 129.6 (d, CH_{Ar}*), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 131.0 (d, CH-29), 131.3 (d, CH-19), 131.3 (d, CH-14), 131.7 (d, CH-28), 132.2 (d, CH-30), 132.8 (d, CH-17), 133.0 (d, CH-16), 133.6 (d, CH-18), 133.8 (s, C_{Ar}), 133.9 (s, C_{Ar}), 134.0 (s, C_{Ar}), 134.2 (s, C_{Ar}), 134.3 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 135.9 (d, CH_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, 2 C, 2 CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 215.6 (s, C-25).

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₁₀₅H₁₆₄O₁₂Si₇

Int. 61%	[(M+NH ₄ ⁺)]	ber.: 1831.0946	gef.: 1831.0798
Int. 100%	[(M+NH ₄ ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1832.0979	gef.: 1832.0862
Int. 91%	[(M+NH ₄ ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1833.1013	gef.: 1833.1031.

Boronat 236



Eine Lösung von 540 mg Alkohol **231** (298 μ mol, 1.00 Äq.) in 13 mL Dichlormethan wurde mit 100 mg Natriumhydrogencarbonat (1.19 mmol, 4.00 Äq.) und 379 mg Dess-Martin-Periodinan (893 μ mol, 3.00 Äq.) versetzt. Die Suspension wurde für 3.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die organische Phase mit 2×25 mL Natriumhydrogencarbonat-/Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Eine türkisfarbene Suspension von 585 mg Chrom(II)-chlorid (4.76 mmol, 16.0 Äq.) und 6.2 mg Nickel(II)-chlorid (47.6 μ mol, 0.16 Äq.) in 5 mL entgastem *N,N*-Dimethylformamid wurde mit einer Lösung des rohen Aldehyds **235** sowie 415 mg Iodid **122** (1.19 mmol, 4.00 Äq.) in 6 mL entgastem *N,N*-Dimethylformamid versetzt. Das tiefgrüne Reaktionsgemisch wurde unter Lichtausschluss für 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 25 mL Natriumchlorid-Lösung beendet und die wässrige Phase mit 3×25 mL Ethylacetat und 3×25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Celite[®] filtriert und der Filterkuchen wurde mit 50 mL Ethylacetat nachgewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt.

Verbleibendes *N,N*-Dimethylformamid wurde durch azeotrope Destillation mit 4×50 mL Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (44 mL SiO₂, Cy/EA = 1/0 → 0/1) aufgereinigt und 251 mg Boronat **236** (123 μmol, 41%) wurden als farbloser Schaum erhalten.

DC: $R_f = 0.60, 0.56$ (E/MeCN = 8/1), [UV, KMnO₄, CAM].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3429 (w, br.) (ν O–H), 2954 (s) 2930 (vs) 2876 (s) 2857 (s) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1770 (s) 1710 (vs) (ν C=O), 1461 (m) (ν C=C), 1112 (vs) 1085 (vs) (ν C–O).

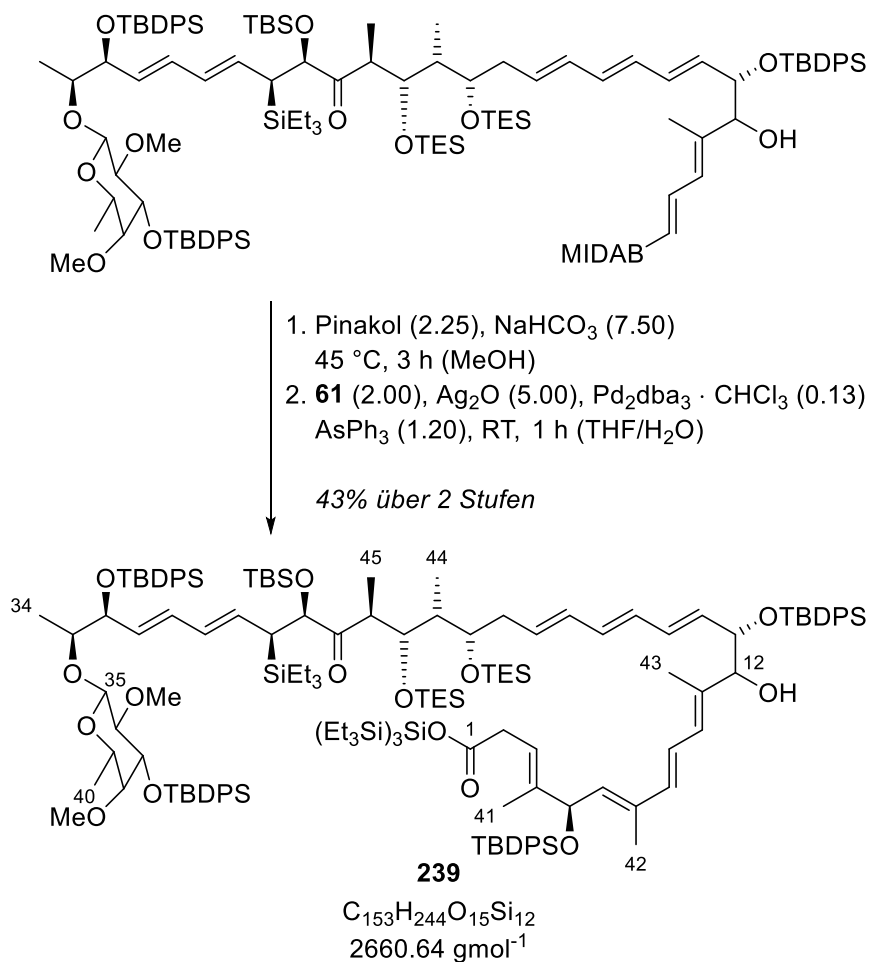
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.08 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.10 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.49-0.54 [m, 6 H, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.56-0.62 [m, 6 H, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.63-0.68 [m, 6 H, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 0.71 (*virt.* dd, $J = 7.2, 4.4$ Hz, 3 H, CH₃-45), 0.81-0.86 (m, 3 H, CH₃-44), 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.91-0.98 [m, 27 H, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 1.00 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.01 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.10-1.02 (m, 3 H, CH₃-40), 1.04 [s, 18 H, 2 OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.05-1.09 (m, 3 H, CH₃-34), 1.45 (s, 1.5 H, CH₃-43_A), 1.47 (s, 1.5 H, CH₃-43_B), 1.56-1.61 (m, 1 H, CH-22), 2.02-2.11 (m, 1 H, CH-27), 2.29-2.36 (m, 1 H, CHH-20), 2.45-2.52 (m, 1 H, CHH-20), 2.68-2.71 (m, 1 H, CH-38), 2.76 (s, 3 H, NCH₃), 2.85-2.86 (m, 1 H, CH-39), 3.08-3.12 (m, 1 H, CH-36), 3.11 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.31-3.38 (m, 3 H, CH-24, CH-33, CH-35), 3.38 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 3.45-3.49 (m, 1 H, CH-37), 3.59-3.71 [m, 5 H, CH-21, N(CH₂)₂], 3.85-3.92 (m, 1 H, CH-12), 4.08-4.15 (m, 1.5 H, CH-13_A, CH-23), 4.18-4.21 (m, 2.5 H, CH-13_B, CH-26, CH-32), 5.26 (dd, ³ $J = 14.9, 10.9$ Hz, 1 H, CH-28), 5.45-5.58 (m, 3 H, CH-8, CH-14, CH-31), 5.63-5.74 (m, 1 H, CH-19), 5.84 (dd, ³ $J = 14.9, 10.4$ Hz, 1 H, CH-29), 5.91-6.15 (m, 6 H, CH-10, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 6.79 (*virt.* ddd, $J = 16.1, 10.7, 4.7$ Hz, 1 H, CH-9), 7.22-7.41 (m, 12 H, CH_A), 7.54-7.73 (m, 8 H, CH_A).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = –4.9 [q, OSi(CH₃)], –3.9 [q, OSi(CH₃)], 3.4 [t, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 5.3 [t, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃], 5.7 [t, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 7.1 [q, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃], 7.2 [q, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 7.9 [q, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 9.6 (q, CH₃-44), 12.8 (q, CH₃-45), 13.3 (q, 0.5 C, CH₃-43_A), 14.1 (q, 0.5 C, CH₃-43_B), 15.4 (q, CH₃-34), 16.5 (q, CH₃-40), 18.0 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 25.8 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.1 [q, 1.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.1 [q, 1.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 38.2 (t, CH₂-20), 39.4 (d, CH-27), 40.3 (d, CH-22),

45.6 (d, CH-24), 46.8 (q, NCH₃), 60.2 (q, CH-36–OCH₃), 61.5 [t, N(CH₂)₂], 61.9 (q, CH-38–OCH₃), 69.5 (d, CH-39), 72.7 (d, CH-23), 73.6 (d, CH-21), 73.8 (d, CH-32), 75.6 (d, 0.5 C, CH-13_A), 75.9 (d, 0.5 C, CH-13_B), 76.0 (d, CH-37), 77.4 (d, CH-33), 79.1 (d, 0.5 C, CH-12_A), 79.6 (d, 0.5 C, CH-12_B), 80.5 (d, CH-26), 80.7 (d, CH-36), 82.0 (d, CH-38), 102.8 (d, CH-35), 126.2 (d, CH-8), 127.3-127.7 (9 Signale, CH_{Ar}), 128.0 (d, CH-31), 128.4 (d, 0.5 C, CH-10_A), 128.4 (d, 0.5 C, CH-10_B), 129.4-129.9 (10 Signale, CH-15, CH_{Ar}), 130.8 (d, CH-29), 131.2 (d, CH-19), 131.3 (d, CH-14), 131.7 (d, CH-28), 132.2 (d, CH-30), 132.8 (d, CH-17), 132.9 (d, CH-16), 133.3 (d, CH-18), 133.5-134.8 (6 Signale, C_{Ar}), 135.9-136.1 (9 Signale, CH_{Ar}), 138.0 (s, 0.5 C, C-11_A), 138.6 (s, 0.5 C, C-11_B), 139.4 (d, CH-9), 168.3 [s, B(OCO)], 168.4 [s, B(OCO)], 215.4 (s, C-25).

HRMS (ESI): C₁₁₅H₁₆₇BNO₁₆Si₇ Keine Ionisation möglich.

Silylester **239**



Eine Lösung von 15.8 mg Boronat **236** (7.87 µmol, 1.00 Äq.) in 100 µL Methanol wurde mit 5.0 mg Natriumhydrogencarbonat (59.0 µmol, 7.50 Äq.) und 2.1 mg Pinakol (11.8 µmol, 2.25 Äq.) versetzt und die Suspension für drei Stunden bei 45 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 1 mL Aceton verdünnt, über Celite[®] filtriert und der Filterkuchen mit 5 mL Aceton nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Verbleibendes Lösungsmittel wurde durch azeotrope Destillation mit 10 mL Toluol entfernt. Der Rückstand wurde in 250 µL Toluol gelöst, mit 5.0 mg Natriumhydrogencarbonat (59.0 µmol, 7.50 Äq.) und 4.4 mg gepulvertem Calciumchlorid (39.6 µmol, 5.00 Äq.) versetzt und diese Suspension für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde anschließend über Celite[®] filtriert und der Filterkuchen mit 5 mL Toluol nachgewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt und das rohe Pinakolboronat als gelbes Öl erhalten.

Eine Lösung des rohen Pinakolboronats sowie 14.3 mg Vinyljodid **61** (15.8 μmol , 2.00 \AA q.) in 500 μL entgastem Tetrahydrofuran und 50 μL entgastem Wasser wurde mit 1.1 mg Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)-Chloroformaddukt (1.02 μmol , 0.13 \AA q.), 2.9 mg Triphenylarsan (9.44 μmol , 1.20 \AA q.) und 9.1 mg Silber(I)-oxid (39.4 μmol , 5.00 \AA q.) versetzt. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension mit 15 mL Pentan verdünnt und anschließend mit 7 mL Pentan/Diethylether = 1/1 über Celite[®] filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (10 mL SiO_2 , P/E = 40/1 \rightarrow 10/1) aufgereinigt. Es wurden 9.0 mg Supersilylester **239** (3.38 μmol , 43%) als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.62$ (P/E = 4/1), [UV, KMnO_4 , CAM].

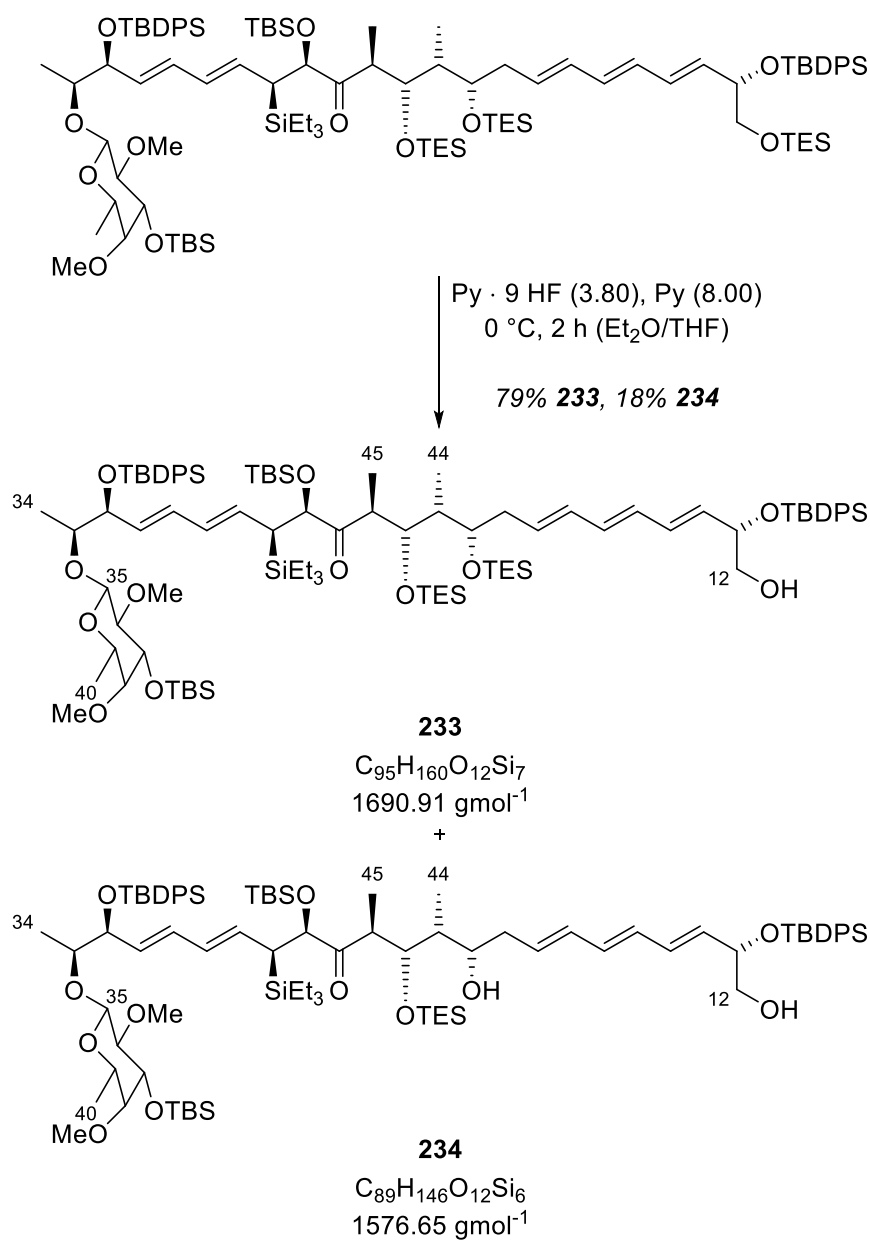
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3072 (w) 3049 (w) (ν $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 2954 (vs) 2934 (vs) 2910 (s) 2859 (s) ($\nu_{\text{as,s}}$ $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1713 (m) (ν C=O), 1462 (m) 1428 (m) (ν C=C), 1112 (vs) 1087 (vs) (ν C-O).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.10 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.12 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.50-0.57 [m, 6 H, $\text{CH-23-OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.59-0.64 [m, 6 H, $\text{CH-21-OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.65-0.70 [m, 6 H, $\text{CH-27-Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.73 (*virt. dd*, $J = 7.1, 4.1$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-45}$), 0.78 {q, $^3J = 7.8$ Hz, 18 H, $\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$ }, 0.90-0.91 (m, 3 H, $\text{CH}_3\text{-44}$), 0.91 [s, 4.5 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 0.92 [s, 4.5 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBS}$], 0.92-1.01 [m, 54 H, $\text{CH-21-OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{CH-23-OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{CH-27-Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$], 0.99 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBDPS}$], 1.02-1.07 [m, 30 H, $\text{CH}_3\text{-40}$, 3 $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3\text{-TBDPS}$], 1.08-1.10 (m, 3 H, $\text{CH}_3\text{-34}$), 1.26-1.28 (m, 3 H, $\text{CH}_3\text{-42}$), 1.45 (s, 1.5 H, $\text{CH}_3\text{-43}_A$), 1.54 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-41}$), 1.56-1.62 (m, 1 H, CH-22), 1.68 (s, 1.5 H, $\text{CH}_3\text{-43}_B$), 2.09 (*virt. dt*, $J = 11.1, 3.2$ Hz, 1 H, CH-27), 2.31-2.38 (m, 1 H, CHH-20), 2.46-2.52 (m, 1 H, CHH-20), 2.68 (*virt. t*, $^3J = 3.4$ Hz, 1 H, CH-38), 2.82-2.87 (m, 1 H, CH-39), 2.92 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-2}$), 3.07-3.12 (m, 1 H, CH-36), 3.13 (s, 1.5 H, CH-36-OCH_3A), 3.14 (s, 1.5 H, CH-36-OCH_3B), 3.31-3.37 (m, 1 H, CH-24 , CH-33 , CH-35), 3.40 (s, 1.5 H, CH-38-OCH_3A), 3.40 (s, 1.5 H, CH-38-OCH_3B), 3.45-3.49 (m, 1 H, CH-37), 3.61-3.64 (m, 1 H, CH-21), 3.93-4.02 (m, 1 H, CH-12), 4.10-4.12 (m, 1.5 H, CH-13_A , CH-23), 4.18-4.21 (m, 1.5 H, CH-13_B , CH-26), 4.22-4.24 (m, 1 H, CH-32), 4.77 (*virt. dd*, $J = 8.8, 3.7$ Hz, 1 H, CH-5), 5.23-5.31 (m, 1 H, CH-28), 5.44-5.50 (m, 1 H, CH-6), 5.52-5.58 (m, 3 H, CH-3 , CH-14 , CH-31), 5.70-5.79 (m, 1 H, CH-19), 5.81-5.88 (m, 1 H, CH-29), 5.90-6.28 (m, 8 H, CH-8 , CH-9 , CH-10 , CH-15 , CH-16 , CH-17 , CH-18 , CH-30), 7.24-7.45 (m, 18 H, CH_{Ar}), 7.57-7.74 (m, 12 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.8 [q, OSi(CH₃)], -3.7 [q, OSi(CH₃)], 3.6 [t, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃], 5.2 {t, Si[Si(CH₂CH₃)₃]}, 5.4 [t, CH-21-OSi(CH₂CH₃)₃], 5.9 [t, CH-23-OSi(CH₂CH₃)₃], 7.2 [q, CH-21-OSi(CH₂CH₃)₃], 7.4 [q, CH-23-OSi(CH₂CH₃)₃], 8.0 [q, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃], 8.7 {q, Si[Si(CH₂CH₃)₃]}, 9.7 (q, CH₃-44), 12.6 (q, CH₃-41*), 12.7 (q, CH₃-42*), 13.0 (q, CH₃-45), 13.3 (q, 0.5 C, CH₃-43_A), 13.4 (q, 0.5 C, CH₃-43_B), 15.6 (q, CH₃-34), 16.7 (q, CH₃-40), 18.2 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.4 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.6 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.6 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 25.9 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.0 [q, 1.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.1 [q, 1.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, 1.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, 1.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 35.2 (t, CH₂-2), 38.4 (t, 0.5 C, CH₂-20_A), 38.5 (t, 0.5 C, CH₂-20_B), 39.5 (d, CH-27), 40.4 (d, 0.5 C, CH-22_A), 40.5 (d, 0.5 C, CH-22_B), 45.7 (d, CH-24), 60.4 (q, CH-36-OCH₃), 62.1 (q, CH-38-OCH₃), 69.7 (d, CH-39), 72.9 (d, CH-23), 73.8 (d, 0.5 C, CH-21_A), 73.8 (d, 0.5 C, CH-21_B), 74.0 (d, CH-32), 74.4 (d, 0.5 C, CH-13_A), 75.0 (d, 0.5 C, CH-5_A), 75.0 (d, 0.5 C, CH-5_B), 76.2 (d, 1.5 C, CH-13_B, CH-37), 77.5 (d, 0.5 C, CH-33_A), 77.6 (d, 0.5 C, CH-33_B), 79.4 (d, 0.5 C, CH-12_A), 80.7 (d, CH-26), 80.9 (d, CH-36), 82.1 (d, 1.5 C, CH-12_B, CH-38), 103.0 (d, CH-35), 117.3 (d, 0.5 C, CH-3_A), 117.3 (d, 0.5 C, CH-3_B), 127.4-127.9 (9 Signale, CH-10, CH_{Ar}), 128.2 (d, CH-31), 129.5-130.0 (12 Signale, CH-15, CH_{Ar}), 131.0-131.8 (7 Signale, CH-14, CH-19, CH-28, CH-29), 132.3 (d, CH-30), 133.0-134.4 (18 Signale, CH-6, CH-8, CH-9, CH-16, CH-17, CH-18, C_{Ar}), 135.3 (s, 0.5 C, C-11_A), 135.6 (s, 0.5 C, C-11_B), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}), 137.3 (s, 0.5 C, C-7_A), 137.9 (s, 0.5 C, C-7_B), 139.3 (s, 0.5 C, C-4_A), 139.4 (s, 0.5 C, C-4_B), 173.6 (s, C-1), 215.5 (s, C-25).

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₁₅₃H₂₄₄O₁₅Si₁₂ Keine Ionisation möglich.

Alkohol **233** und Diol **234**

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 629 mg Silylether **230** (349 µmol, 1.00 Äq.) in 10 mL Diethylether und 10 mL Tetrahydrofuran wurden nacheinander 225 µL Pyridin (221 mg, 2.79 mmol, 8.00 Äq.) und 312 µL HF/Pyridin (70%/30%, 343 mg, 1.32 mmol, 3.80 Äq.) getropft. Nach zwei Stunden wurde die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von 25 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet, wobei starkes Schäumen auftrat. Die wässrige Phase wurde mit 3 × 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (80 mL SiO₂, P/E = 10/1 → 3/1) aufgereinigt und

463 mg Alkohol **233** (274 μmol , 79%) wurden als farbloser Schaum erhalten. Des Weiteren wurden 98.9 mg Diol **234** (62.7 μmol , 18%) isoliert.

Alkohol 233:

Smp.: 52 °C.

DC: $R_f = 0.15$ (P/E = 7/1), 0.75 (P/E = 2/1), [UV, KMnO_4 , CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +13.2$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3427 (w, br.) (ν O–H), 3072 (w) (ν C_{Ar} –H), 2955 (vs) 2932 (vs) 2878 (s) 2858 (s) ($\nu_{\text{as,s}}$ C_{sp^3} –H), 1716 (m) (ν C=O), 1463 (m) (ν C=C), 1113 (vs) 1090 (vs) (ν C–O).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.05 [s, 6 H, 2 $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.09 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.10 [s, 3 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 0.57 [q, $^3J = 8.0$ Hz, 6 H, CH-23– $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.61 [q, $^3J = 7.9$ Hz, 6 H, CH-21– $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.67 [virt. dd, $J = 7.8, 4.0$ Hz, 6 H, CH-27– $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.72 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 3 H, CH_3 -45), 0.88 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3 H, CH_3 -44), 0.89 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$ -TBS], 0.90 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$ -TBS], 0.91-0.96 [m, 18 H, CH-21– $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, CH-23– $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.97 [t, $^3J = 8.0$ Hz, 9 H, CH-27– $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.03 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$ -TBDPS], 1.07 [s, 9 H, $\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$ -TBDPS], 1.13 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3 H, CH_3 -34), 1.16 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3 H, CH_3 -40), 1.55-1.61 (m, 1 H, CH-22), 1.83 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 1 H, OH), 2.07 (dd, $^3J = 11.0, 3.1$ Hz, 1 H, CH-27), 2.34-2.40 (m, 1 H, CHH-20), 2.44-2.48 (m, 1 H, CHH-20), 2.94 (dd, $^3J = 9.5, 7.8$ Hz, 1 H, CH-36), 2.97 (d, $^3J = 3.1$ Hz, 1 H, CH-38), 3.07 (q, $^3J = 6.4$ Hz, 1 H, CH-39), 3.27 (dd, $^3J = 9.5, 3.1$ Hz, 1 H, CH-37), 3.30 (s, 3 H, CH-36– OCH_3), 3.32-3.37 (m, 1 H, CH-24), 3.44-3.53 (m, 3 H, CH_2 -12, CH-33), 3.55 (s, 3 H, CH-38– OCH_3), 3.56 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, CH-35), 3.62 (dt, $^3J = 9.7, 4.1$ Hz, 1 H, CH-21), 4.08 (dd, $^3J = 9.3, 1.2$ Hz, 1 H, CH-23), 4.19 (d, $^3J = 3.1$ Hz, 1 H, CH-26), 4.22-4.25 (m, 1 H, CH-13), 4.26-4.29 (m, 1 H, CH-32), 5.26 (dd, $^3J = 14.8, 11.0$ Hz, 1 H, CH-28), 5.52 (dd, $^3J = 14.9, 7.2$ Hz, 1 H, CH-14), 5.58 (dd, $^3J = 15.2, 6.2$ Hz, 1 H, CH-31), 5.74 (ddd, $^3J = 14.1, 7.8, 6.0$ Hz, 1 H, CH-19), 5.83-6.10 (m, 6 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-29, CH-30), 7.28-7.44 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.60-7.67 (m, 8 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = –4.8 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], –4.6 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], –4.4 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], –3.7 [q, $\text{OSi}(\text{CH}_3)$], 3.6 [t, CH-27– $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 5.4 [t, CH-21– $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 5.9 [t, CH-23– $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 7.2 [q, CH-21– $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 7.3 [q, CH-23– $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 8.0 [q, CH-27– $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 9.6 (q, CH_3 -44), 13.0 (q, CH_3 -45), 15.6 (q,

CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.2 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 25.9 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 38.2 (t, CH₂-20), 39.6 (d, CH-27), 40.0 (d, CH-22), 45.6 (d, CH-24), 60.9 (q, CH-36–OCH₃), 62.2 (q, CH-38–OCH₃), 67.0 (t, CH₂-12), 69.8 (d, CH-39), 72.8 (d, CH-23), 73.5 (d, CH-21), 73.9 (d, CH-32), 75.3 (d, CH-13), 75.8 (d, CH-37), 76.9 (d, CH-33), 80.7 (d, CH-26), 81.1 (d, CH-36), 82.8 (d, CH-38), 102.7 (d, CH-35), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 128.2 (d, CH-31), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH-15*), 129.9 (d, CH_{Ar}*), 129.9 (d, CH_{Ar}), 130.9 (d, CH-29), 131.2 (d, CH-19), 131.3 (d, CH-14), 131.8 (d, CH-28), 132.5 (d, CH-30), 132.9 (d, CH-16), 133.6 (d, CH-17), 133.8 (d, CH-18), 134.0 (s, C_{Ar}), 134.0 (s, C_{Ar}), 134.0 (s, C_{Ar}), 135.9 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, 2 C, 2 CH_{Ar}), 136.1 (d, 2 C, 2 CH_{Ar}), 215.6 (s, C-25).

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₉₅H₁₆₀O₁₂Si₇

Int. 79%	[(M+NH ₄ ⁺)]	ber.: 1707.0633	gef.: 1707.0664
Int. 100%	[(M+NH ₄ ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1708.0666	gef.: 1708.0689
Int. 51%	[(M+NH ₄ ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1709.0700	gef.: 1709.0731
Int. 85%	[(M+Na ⁺)]	ber.: 1712.0187	gef.: 1712.0220
Int. 100%	[(M+Na ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1713.0220	gef.: 1713.0245
Int. 56%	[(M+Na ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1714.0254	gef.: 1714.0281
Int. 82%	[(M+K ⁺)]	ber.: 1727.9926	gef.: 1727.9960
Int. 100%	[(M+K ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1728.9960	gef.: 1728.9987
Int. 55%	[(M+K ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1729.9993	gef.: 1730.0017.

Diol 234:

DC: *R*_f = 0.62 (P/E = 2/1), [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +13.2$ (*c* = 1.0, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3427 (w, br.) (ν O–H), 3072 (w) (ν C_{Ar}–H), 2955 (vs) 2932 (vs) 2878 (s) 2858 (s) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1716 (m) (ν C=O), 1463 (m) (ν C=C), 1113 (vs) 1090 (vs) (ν C–O).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.05 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.06 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.10 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.10 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.61 [virt. p, $J = 7.6$ Hz, 12 H, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 0.83 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, CH₃-45), 0.87 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 3 H, CH₃-44), 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.91-0.95 [m, 9 H, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.97 [t, $^3J = 7.9$ Hz, 9 H, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 1.06 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.08 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.13 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 3 H, CH₃-34), 1.17 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3 H, CH₃-40), 1.57-1.63 (m, 1 H, CH-22), 2.02-2.10 (m, 1 H, CH-27), 2.32-2.40 (m, 1 H, CHH-20), 2.49-2.54 (m, 1 H, CHH-20), 2.94-2.98 (m, 2 H, CH-36, CH-38), 3.06-3.11 (m, 2 H, CH-24, CH-39), 3.28-3.33 (m, 1 H, CH-37), 3.33 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.46-3.53 (m, 3 H, CH₂-12, CH-33), 3.55 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 3.58-3.61 (m, 2 H, CH-21, CH-35), 4.05-4.09 (m, 1 H, CH-23), 4.26-4.30 (m, 2 H, CH-13, CH-32), 4.33 (d, $^3J = 2.8$ Hz, 1 H, CH-26), 5.51-5.64 (m, 3 H, CH-14, CH-28, CH-31), 5.79-6.11 (m, 7 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-19, CH-29, CH-30), 7.30-7.44 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.62-7.70 (m, 8 H, CH_{Ar}).

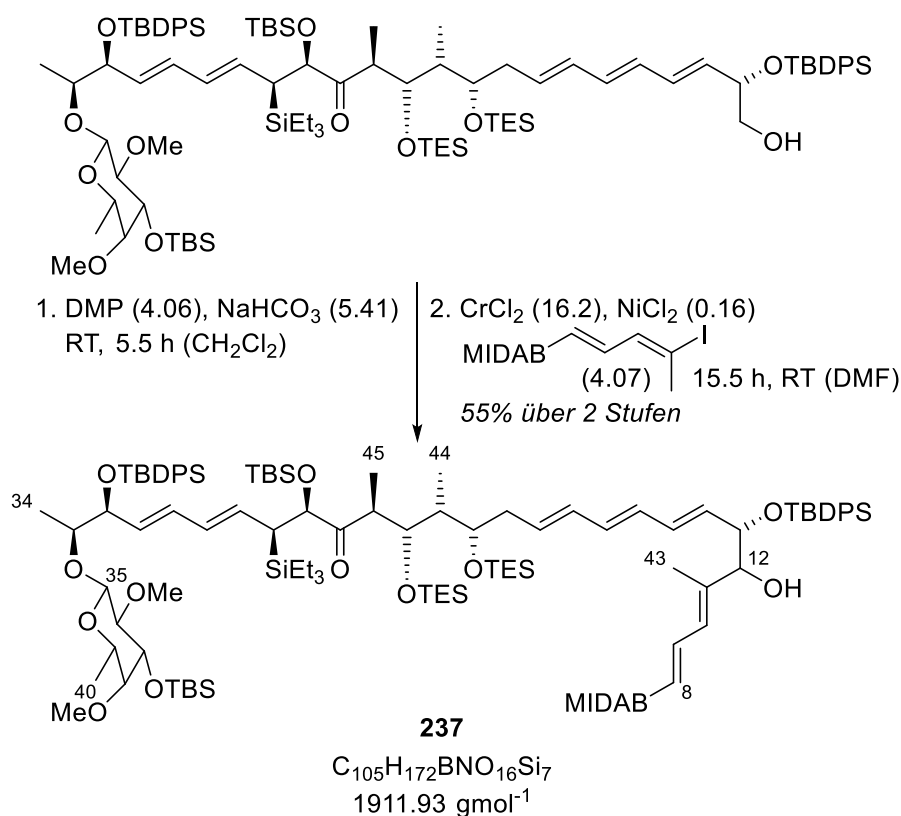
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = –4.6 [q, OSi(CH₃)], –4.6 [q, OSi(CH₃)], –4.4 [q, OSi(CH₃)], –4.2 [q, OSi(CH₃)], 3.5 [t, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 5.9 [t, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 7.0 [q, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 8.0 [q, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 13.7 (q, CH₃-45), 14.3 (q, CH₃-44), 15.6 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.3 [s, 2 C, 2 OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.0 [q, 6 C, 2 OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 36.7 (d, CH-27), 39.2 (t, CH₂-20), 41.9 (d, CH-22), 44.4 (d, CH-24), 61.0 (q, CH-36–OCH₃), 62.2 (q, CH-38–OCH₃), 67.0 (t, CH₂-12), 69.8 (d, CH-39), 71.8 (d, CH-23), 74.2 (d, CH-21), 75.0 (d, 2 C, CH-13, CH-32), 75.9 (d, CH-37), 77.2 (d, CH-33), 81.1 (d, CH-26), 81.1 (d, CH-36), 82.8 (d, CH-38), 102.7 (d, CH-35), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH-31), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.9 (d, CH_{Ar}), 129.5 (d, CH-15), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH_{Ar}), 130.4 (d, CH-29*), 130.6 (d, CH-14), 131.9 (d, CH-28), 132.4 (d, CH-30), 132.9 (d, CH-16), 133.2 (d, CH-19*), 133.5 (d, CH-17), 133.8 (d, CH-18), 133.9 (s, 2 C, 2 C_{Ar}), 134.0 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 135.9 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 214.9 (s, C-25).

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₈₉H₁₄₆O₁₂Si₆

Int. 100%	[(M+NH ₄ ⁺)]	ber.: 1592.9768	gef.: 1592.9797
Int. 95%	[(M+NH ₄ ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1593.9802	gef.: 1593.9830

Int. 54%	$[(M+NH_4^+, 2 \text{ }^{13}C)]$	ber.: 1594.9835	gef.: 1594.9856
Int. 91%	$[(M+Na^+)]$	ber.: 1597.9322	gef.: 1597.9353
Int. 100%	$[(M+Na^+, \text{}^{13}C)]$	ber.: 1598.9356	gef.: 1598.9387
Int. 41%	$[(M+Na^+, 2 \text{}^{13}C)]$	ber.: 1599.9389	gef.: 1599.9395
Int. 70%	$[(M+K^+)]$	ber.: 1613.9061	gef.: 1613.9116
Int. 100%	$[(M+K^+, \text{}^{13}C)]$	ber.: 1614.9095	gef.: 1614.9134
Int. 50%	$[(M+K^+, 2 \text{}^{13}C)]$	ber.: 1615.9129	gef.: 1615.9062.

Boronat 237

Eine Lösung von 824 mg Alkohol **233** (487 μ mol, 1.00 Äq.) in 22 mL Dichlormethan wurde mit 221 mg Natriumhydrogencarbonat (2.63 mmol, 5.41 Äq.) und 838 mg Dess-Martin-Periodinan (1.98 mmol, 4.06 Äq.) versetzt. Die Suspension wurde für 5.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die organische Phase mit 2 \times 25 mL Natriumhydrogencarbonat-/Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 50 mL Pentan/Diethylether = 10/1 extrahiert. Alle vereinigten organischen

Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

Eine türkisfarbene Suspension von 971 mg Chrom(II)-chlorid (7.90 mmol, 16.2 Äq.) und 10.2 mg Nickel(II)-chlorid (78.7 μmol , 0.16 Äq.) in 8 mL entgastem *N,N*-Dimethylformamid wurde mit einer Lösung des rohen Aldehyds **238** sowie 689 mg Iodid **122** (1.98 mmol, 4.07 Äq.) in 12 mL entgastem *N,N*-Dimethylformamid versetzt. Das tiefgrüne Reaktionsgemisch wurde unter Lichtausschluss für 15.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 50 mL Natriumchlorid-Lösung beendet und die wässrige Phase mit 4×50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Celite[®] filtriert und der Filterkuchen wurde mit 50 mL Ethylacetat nachgewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt. Verbleibendes *N,N*-Dimethylformamid wurde durch azeotrope Destillation mit 3×100 mL Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (24 mL SiO₂, Cy/EA = 1/0 \rightarrow 0/1) aufgereinigt und 510 mg Boronat **237** (266 μmol , 55%) wurden als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.52$ (E/MeCN = 8/1), [UV, KMnO₄, CAM].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3565 (w, br.) (v O-H), 3073 (w) (v C_{Ar}-H), 2955 (vs) 2934 (vs) 2878 (s) 2859 (s) (v_{as,s} C_{sp3}-H), 1769 (s) (v C=O), 1462 (m) (v C=C), 1113 (vs) 1087 (vs) (v C-O).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.06 [s, 6 H, 2 OSi(CH₃)], 0.10 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.11 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.55-0.59 [m, 6 H, CH-23-OSi(CH₂CH₃)₃], 0.62 [virt. tq, $J = 7.9, 2.6$ Hz, 6 H, CH-21-OSi(CH₂CH₃)₃], 0.66 [virt. dd, $J = 7.9, 3.8$ Hz, 6 H, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃], 0.75 (virt. dd, $J = 7.2, 3.0$ Hz, 3 H, CH₃-45), 0.88-0.90 (m, 3 H, CH₃-44), 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.91 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.92-0.96 [m, 18 H, CH-21-OSi(CH₂CH₃)₃, CH-23-OSi(CH₂CH₃)₃], 0.97 [virt. q, $J = 7.8$ Hz, 9 H, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃], 1.03 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.04 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.06 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.12 (virt. dd, $^3J = 6.4, 1.8$ Hz, 3 H, CH₃-34), 1.16 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 3 H, CH₃-40), 1.46 (s, 1.5 H, CH₃-43_A), 1.49 (s, 1.5 H, CH₃-43_B), 1.54-1.62 (m, 1 H, CH-22), 2.09 (dd, $^3J = 11.0, 3.1$ Hz, 1 H, CH-27), 2.30-2.37 (m, 1 H, CHH-20), 2.45-2.49 (m, 1 H, CHH-20), 2.76 (s, 3 H, NCH₃), 2.94 (dd, $^3J = 9.5, 7.6$ Hz, 1 H, CH-36), 2.97 (d, $^3J = 3.2$ Hz, 1 H, CH-38), 3.07 (q, $^3J = 6.3$ Hz, 1 H, CH-39), 3.28 (virt. ddd, $J = 9.5, 3.2, 1.8$ Hz, 1 H, CH-37), 3.32 (s, 3 H, CH-36-OCH₃), 3.32-3.36 (m, 1 H, CH-24), 3.48-3.53 (m, 1 H, CH-33), 3.55 (s, 3 H, CH-38-OCH₃), 3.56-3.58 (m, 1 H, CH-35), 3.59-3.67 [m, 3 H, CH-21, N(CHH)₂],

3.79-3.83 [m, 2 H, N(CHH)₂], 3.86-3.91 (m, 1 H, CH-12), 4.08-4.11 (m, 1 H, CH-23), 4.15-4.16 (m, 0.5 H, CH-13_A), 4.20 (d, ³J = 3.1 Hz, 1 H, CH-26), 4.21-4.22 (m, 0.5 H, CH-13_B), 4.27-4.29 (m, 1 H, CH-32), 5.28 (dd, ³J = 14.8, 11.0 Hz, 1 H, CH-28), 5.47 (dd, ³J = 17.3 Hz, ⁴J = 5.9 Hz, 1 H, CH-8), 5.51-5.54 (m, 1 H, CH-14), 5.58 (dd, ³J = 15.1, 6.5 Hz, 1 H, CH-31), 5.64-5.69 (m, 0.5 H, CH-10_A), 5.71-5.76 (m, 1 H, CH-19), 5.84-6.09 (m, 6 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-29, CH-30), 6.11-6.16 (m, 0.5 H, CH-10_B), 6.83 (*virt.* ddd, *J* = 18.0, 10.9, 7.4 Hz, 1 H, CH-9), 7.29-7.44 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.58-7.67 (m, 8 H, CH_{Ar}).

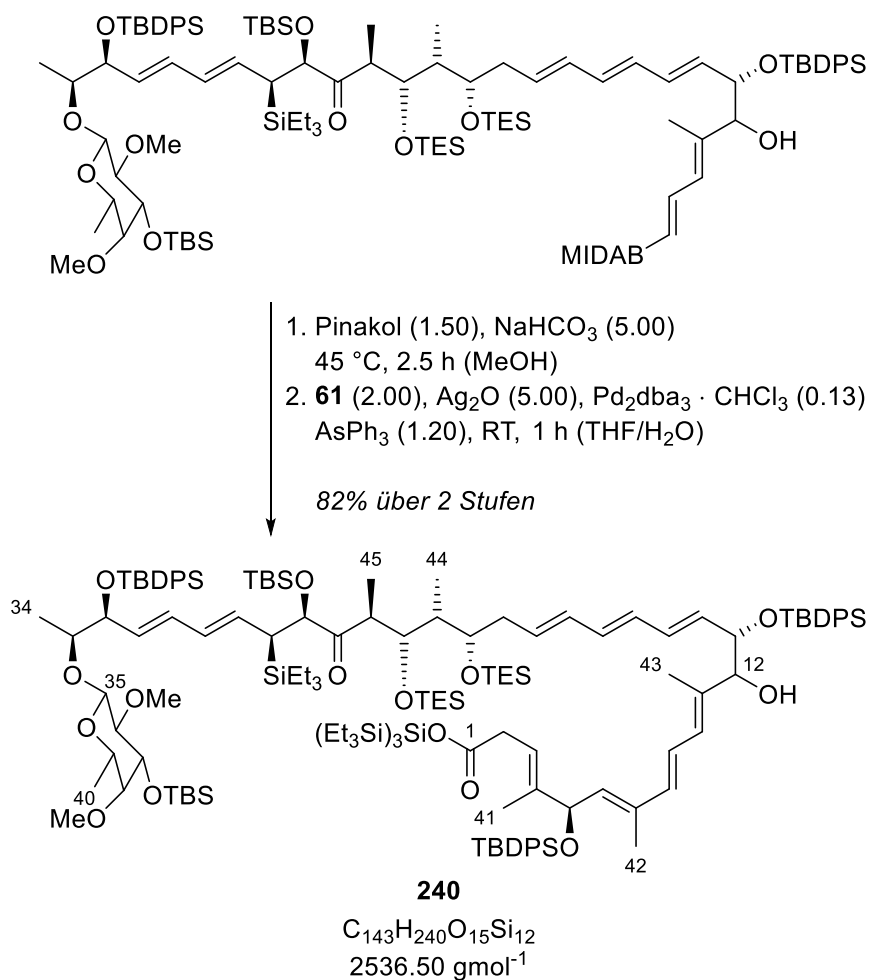
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.8 [q, OSi(CH₃)], -4.6 [q, OSi(CH₃)], -4.4 [q, OSi(CH₃)], -3.7 [q, OSi(CH₃)], 3.6 [t, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃], 5.4 [t, CH-21-OSi(CH₂CH₃)₃], 5.8 [t, CH-23-OSi(CH₂CH₃)₃], 7.2 [q, CH-21-OSi(CH₂CH₃)₃], 7.3 [q, CH-23-OSi(CH₂CH₃)₃], 8.0 [q, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃], 9.7 (q, CH₃-44), 13.0 (q, CH₃-45), 13.6 (q, 0.5 C, CH₃-43_A), 14.2 (q, 0.5 C, CH₃-43_B), 15.6 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.2 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.6 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 25.9 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, 1.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.3 [q, 1.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 38.3 (t, CH₂-20), 39.5 (d, CH-27), 40.4 (d, CH-22), 45.7 (d, CH-24), 46.7 (q, NCH₃), 60.9 (q, CH-36-OCH₃), 61.5 [t, N(CH₂)₂], 62.2 (q, CH-38-OCH₃), 69.8 (d, CH-39), 72.9 (d, CH-23), 73.7 (d, CH-21), 73.9 (d, CH-32), 75.8 (d, 0.5 C, CH-13_A), 75.8 (d, CH-37), 76.2 (d, 0.5 C, CH-13_B), 76.9 (d, CH-33), 79.0 (d, 0.5 C, CH-12_A), 79.8 (d, 0.5 C, CH-12_B), 80.8 (d, CH-26), 81.1 (d, CH-36), 82.7 (d, CH-38), 102.7 (d, CH-35), 125.6 (d, CH-8), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 128.2 (d, CH-31), 128.3 (d, 0.5 C, CH-10_A), 128.4 (d, 0.5 C, CH-10_B), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH-15^a), 129.9 (d, CH_{Ar}^a), 130.0 (d, CH_{Ar}^a), 130.0 (d, CH_{Ar}^a), 130.9 (d, CH-29^b), 130.9 (d, CH-30^b), 131.4 (d, CH-14), 131.5 (d, CH-19), 131.9 (d, CH-28), 132.5 (d, CH-30), 132.9 (d, CH-16), 133.1 (d, 0.5 C, CH-17_A^c), 133.3 (d, CH-18^c), 133.4 (d, 0.5 C, CH-17_B^c), 133.7 (s, C_{Ar}^c), 133.8 (s, C_{Ar}^c), 133.9 (s, C_{Ar}^c), 133.9 (s, C_{Ar}^c), 133.9 (s, C_{Ar}^c), 134.0 (s, C_{Ar}^c), 134.4 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, 2 C, 2 CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}), 138.3 (s, 0.5 C, C-11_A), 139.0 (s, 0.5 C, C-11_B), 140.0 (d, 0.5 C, CH-9_A), 140.1 (d, 0.5 C, CH-9_B), 167.1 [s, B(OCO)], 167.2 [s, B(OCO)], 215.6 (s, C-25).

^{abc} Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₁₀₅H₁₇₂BNO₁₆Si₇

Int. 50%	$[(M+NH_4^+)]$	ber.: 1928.1492	gef.: 1928.1533
Int. 100%	$[(M+NH_4^+, ^{13}C)]$	ber.: 1929.1526	gef.: 1929.1554
Int. 58%	$[(M+NH_4^+, 2 ^{13}C)]$	ber.: 1930.1559	gef.: 1930.1571
Int. 100%	$[(M+Na^+)]$	ber.: 1933.1046	gef.: 1933.1072
Int. 44%	$[(M+Na^+, ^{13}C)]$	ber.: 1934.1080	gef.: 1934.1108
Int. 68%	$[(M+Na^+, 2 ^{13}C)]$	ber.: 1935.1113	gef.: 1935.1080.

Silylester 240



Eine Lösung von 430 mg Boronat **237** (225 µmol, 1.00 Äq.) in 2.2 mL Methanol wurde mit 94.5 mg Natriumhydrogencarbonat (1.12 mmol, 5.00 Äq.) und 39.9 mg Pinakol (338 µmol, 1.50 Äq.) versetzt und die Suspension für 2.5 Stunden bei 45 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 5 mL Ethylacetat verdünnt, über Celite[®] filtriert und der Filterkuchen mit 5 mL Ethylacetat nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Verbleibendes Lösungsmittel wurde durch azeotrope Destillation

mit 10 mL Toluol entfernt. Der Rückstand wurde in 2.2 mL Toluol gelöst, mit 94.5 mg Natriumhydrogencarbonat (1.12 mmol, 5.00 Äq.) und 125 mg gepulvertem Calciumchlorid (1.12 mmol, 5.00 Äq.) versetzt und diese Suspension für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde anschließend über Celite[®] filtriert und der Filterkuchen mit 5 mL Toluol nachgewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt und das rohe Pinakolboronat als gelbes Öl erhalten.

Eine Lösung des rohen Pinakolboronats sowie 408 mg Vinylidid **61** (450 μ mol, 2.00 Äq.) in 14 mL entgastem Tetrahydrofuran und 1.4 mL entgastem Wasser wurde mit 30.9 mg Tris(dibenzylideneaceton)dipalladium(0)-Chloroformaddukt (29.8 μ mol, 0.13 Äq.), 82.7 mg Triphenylarsan (270 μ mol, 1.20 Äq.) und 261 mg Silber(I)-oxid (1.12 mmol, 5.00 Äq.) versetzt. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension mit 15 mL Cyclohexan verdünnt und anschließend mit 150 mL Diethylether durch 15 mL SiO₂ filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (24 mL SiO₂, Cy/EA = 1/0 \rightarrow 0/1) aufgereinigt. Es wurden 470 mg Supersilylester **240** (185 μ mol, 82%) als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.73$ (P/E = 4/1), [UV, KMnO₄, CAM].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3462 (w, br.) (v O-H), 3072 (w) 3049 (w) (v C_{Ar}-H), 2954 (vs) 2934 (s) 2910 (s) 2876 (s) 2859 (s) (v_{as,s} C_{sp3}-H), 1709 (m) (v C=O), 1472 (m) 1462 (m) (v C=C), 1112 (vs) 1082 (vs) (v C-O).

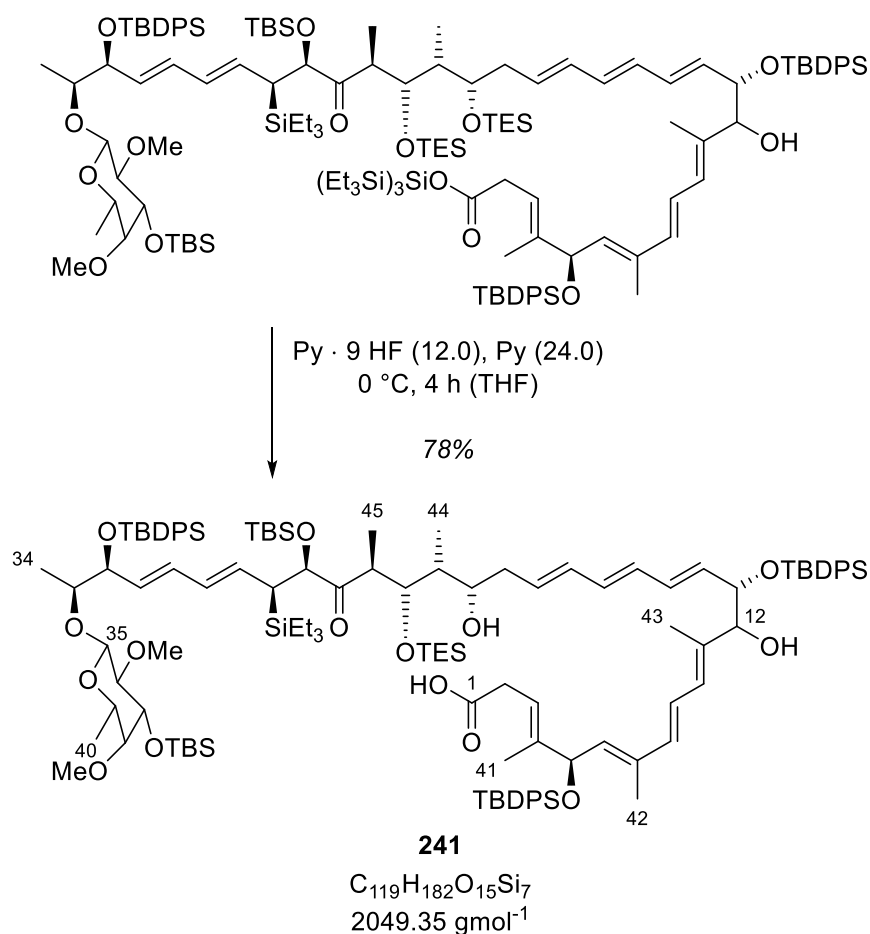
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.06 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.07 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.10 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.11 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.51-0.63 [m, 12 H, CH-21-OSi(CH₂CH₃)₃, CH-23-OSi(CH₂CH₃)₃], 0.64-0.69 [m, 6 H, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃], 0.76-0.79 (m, 3 H, CH₃-45), 0.78 {q, ³J = 7.8 Hz, 18 H, Si[Si(CH₂CH₃)₃]}, 0.89-0.90 (m, 3 H, CH₃-44), 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.91 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.92-1.01 [m, 54 H, CH-21-OSi(CH₂CH₃)₃, CH-23-OSi(CH₂CH₃)₃, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃, Si[Si(CH₂CH₃)₃], 1.03 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.04 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.04 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.05 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.13 (virt. dd, ³J = 6.5, 1.8 Hz, 3 H, CH₃-34), 1.16 (d, ³J = 6.4 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.26-1.30 (m, 3 H, CH₃-42), 1.45 (s, 1.5 H, CH₃-43A), 1.54 (s, 3 H, CH₃-41), 1.58-1.62 (m, 1 H, CH-22), 1.68 (s, 1.5 H, CH₃-43B), 2.07-2.11 (m, 1 H, CH-27), 2.31-2.40 (m, 1 H, CHH-20), 2.44-2.50 (m, 1 H, CHH-20), 2.92 (d, ³J = 7.0 Hz, 2 H, CH₂-2), 2.95 (dd, ³J = 9.5, 7.7 Hz, 1 H, CH-36), 2.98 (d, ³J = 3.2 Hz, 1 H, CH-38),

3.05-3.09 (m, 1 H, CH-39), 3.27-3.31 (m, 1 H, CH-37), 3.32 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.34-3.37 (m, 1 H, CH-24), 3.50-3.54 (m, 1 H, CH-33), 3.55 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 3.56-3.58 (m, 1 H, CH-35), 3.61-3.64 (m, 1 H, CH-21), 3.93-4.00 (m, 1 H, CH-12), 4.10-4.14 (m, 1.5 H, CH-13_A, CH-23), 4.18-4.22 (m, 1.5 H, CH-13_B, CH-26), 4.28-4.30 (m, 1 H, CH-32), 4.77 (*virt. dd*, $J = 8.5, 3.4$ Hz, 1 H, CH-5), 5.28-5.32 (m, 1 H, CH-28), 5.45-5.61 (m, 4 H, CH-3, CH-6, CH-14, CH-31), 5.71-5.81 (m, 1 H, CH-19), 5.84-5.90 (m, 1 H, CH-29), 5.95-6.28 (m, 8 H, CH-8, CH-9, CH-10, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 7.28-7.43 (m, 18 H, CH_{Ar}), 7.57-7.74 (m, 12 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = –4.8 [q, OSi(CH₃)], –4.6 [q, OSi(CH₃)], –4.4 [q, OSi(CH₃)], –3.7 [q, OSi(CH₃)], 3.6 [t, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 5.2 {t, Si[Si(CH₂CH₃)₃]}, 5.4 [t, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃], 5.9 [t, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 7.2 [q, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃], 7.3 [q, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 8.0 [q, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 8.7 {q, Si[Si(CH₂CH₃)₃]}, 9.7 (q, CH₃-44), 12.6 (q, CH₃-41^a), 12.7 (q, CH₃-42^a), 13.1 (q, CH₃-45), 13.1 (q, 0.5 C, CH₃-43_A), 13.3 (q, 0.5 C, CH₃-43_B), 15.6 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.2 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.6 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 25.9 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 35.2 (t, CH₂-2), 38.4 (t, 0.5 C, CH₂-20_A), 38.4 (t, 0.5 C, CH₂-20_B), 39.5 (d, 0.5 C, CH-27_A), 39.5 (d, 0.5 C, CH-27_B), 40.4 (d, 0.5 C, CH-22_A), 40.4 (d, 0.5 C, CH-22_B), 45.7 (d, CH-24), 60.9 (q, CH-36–OCH₃), 62.2 (q, CH-38–OCH₃), 69.8 (d, CH-39), 72.9 (d, CH-23), 73.8 (d, CH-21^b), 73.9 (d, CH-32^b), 74.4 (d, 0.5 C, CH-13_A), 75.0 (d, 0.5 C, CH-5_A), 75.0 (d, 0.5 C, CH-5_B), 75.9 (d, CH-37), 76.2 (d, 0.5 C, CH-13_B), 76.9 (d, CH-33), 79.4 (d, 0.5 C, CH-12_A), 80.8 (d, CH-26), 81.1 (d, CH-36), 82.1 (d, 0.5 C, CH-12_B), 82.8 (d, CH-38), 102.7 (d, CH-35), 117.3 (d, 0.5 C, CH-3_A), 117.4 (d, 0.5 C, CH-3_B), 127.5-127.9 (8 Signale, CH-10, CH_{Ar}), 128.2 (d, CH-31), 128.5 (d, CH-14), 129.5-129.8 (6 Signale, CH_{Ar}), 130.9 (d, CH-29^b), 130.9 (d, CH-30^b), 131.4 (d, CH-14^c), 131.6 (d, CH-19^c), 131.9 (d, CH-28), 132.5-134.4 (13 Signale, CH-6, CH-8, CH-9, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, C_{Ar}), 135.3 (s, C-11), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}), 137.9 (s, C-7), 139.3 (s, 0.5 C, C-4_A), 139.4 (s, 0.5 C, C-4_B), 173.6 (s, 0.5 C, C-1_A), 173.6 (s, 0.5 C, C-1_B), 215.6 (s, C-25).

^{abc} Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₁₄₃H₂₄₀O₁₅Si₁₂ Keine Ionisation möglich.

Carbonsäure **241**

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 65.0 mg Silylester **240** (25.6 μmol , 1.00 Äq.) in 830 μL Tetrahydrofuran wurden nacheinander 24.8 μL Pyridin (24.3 mg, 314 μmol , 12.0 Äq.) und 36.2 μL HF/Pyridin (70%/30%, 39.8 mg, 154 μmol , 6.00 Äq.) getropft. Nach zwei Stunden wurden erneut 24.8 μL Pyridin (24.3 mg, 314 μmol , 12.0 Äq.) und 36.2 μL HF/Pyridin (70%/30%, 39.8 mg, 154 μmol , 6.00 Äq.) zugegeben. Nach weiteren zwei Stunden wurde die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von 50 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet, wobei starkes Schäumen auftrat. Die wässrige Phase wurde mit $4 \times 100 \text{ mL}$ Ethylacetat extrahiert. Das Lösungsmittel aller vereinigten organischen Phasen wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (10 mL SiO_2 , P/ Me_2CO = 10/1 \rightarrow 0/1) aufgereinigt und 40.7 mg Carbonsäure **241** (19.9 μmol , 78%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.44$ (P/ Me_2CO /AcOH = 4/1/0.02), [UV, KMnO_4 , CAM].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3431 (w, br.) (ν O–H), 3072 (w) 3048 (w) (ν C_{Ar}–H), 2955 (m) 2930 (m) 2880 (m) 2857 (m) ($\nu_{\text{as,s}}$ C_{sp³}–H), 1711 (m) (ν C=O), 1472 (m) 1462 (m) (ν C=C), 1111 (vs) 1059 (vs) (ν C–O).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.07 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.07 [s, 6 H, 2 OSi(CH₃)], 0.8 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.57-0.70 [m, 12 H, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 0.85-0.87 (m, 6 H, CH₃-44, CH₃-45), 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.91 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.92-0.98 [m, 18 H, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 1.05 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.08 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.09 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.13-1.15 (m, 3 H, CH₃-34), 1.18 (d, ³J = 6.5 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.32-1.33 (m, 3 H, CH₃-42), 1.48 (s, 1.5 H, CH₃-43_A), 1.59 (s, 3 H, CH₃-41), 1.59-1.61 (m, 1 H, CH-22), 1.71 (s, 1.5 H, CH₃-43_B), 2.00-2.18 (m, 2 H, CHH-20, CH-27), 2.30-2.39 (m, 1 H, CHH-20), 2.95-2.99 (m, 2 H, CH-36, CH-38), 3.04 (d, ³J = 6.6 Hz, 2 H, CH₂-2), 3.10 (q, ³J = 6.5 Hz, 1 H, CH-39), 3.31 (dd, ³J = 9.6, 2.4 Hz, 1 H, CH-37), 3.34 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.36-3.38 (m, 1 H, CH-24), 3.50-3.55 (m, 1 H, CH-33), 3.56 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 3.58-3.61 (m, 2 H, CH-21, CH-35), 3.95-4.04 (m, 1 H, CH-12), 4.10-4.17 (m, 1.5 H, CH-13_A, CH-23), 4.18-4.23 (m, 1.5 H, CH-13_B, CH-26), 4.28-4.34 (m, 1 H, CH-32), 4.80 (*virt.* dd, J = 8.7, 5.3 Hz, 1 H, CH-5), 5.29-5.35 (m, 1 H, CH-28), 5.44-5.58 (m, 4 H, CH-3, CH-6, CH-14, CH-31), 5.71-5.82 (m, 1 H, CH-19), 5.87-5.93 (m, 1 H, CH-29), 5.96-6.23 (m, 8 H, CH-8, CH-9, CH-10, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 7.31-7.43 (m, 18 H, CH_{Ar}), 7.59-7.73 (m, 12 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = –4.6 [q, 1.33 C, 1.33 OSi(CH₃)], –4.4 [q, 1.33 C, 1.33 OSi(CH₃)], –3.6 [q, 0.67 C, 0.67 OSi(CH₃)], –2.9 [q, 0.67 C, 0.67 OSi(CH₃)], 4.0 [t, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 4.9 [t, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 6.9 [q, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 8.2 [q, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 10.7 (q, CH₃-44), 12.7 (q, CH₃-41^{*}), 12.7 (q, CH₃-42^{*}), 13.4 (q, 0.5 C, CH₃-43_A), 13.5 (q, 0.5 C, CH₃-43_B), 14.3 (q, 0.5 C, CH₃-45_A), 14.4 (q, 0.5 C, CH₃-45_B), 15.5 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.3 [s, 2 C, 2 OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.4 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.0 [q, 6 C, 2 OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, 1.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.3 [q, 1.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 35.9 (t, CH₂-2), 37.7 (d, CH-27), 38.4 (t, CH₂-20), 38.5 (d, CH-22), 44.7 (d, CH-24), 60.9 (q, CH-36–OCH₃), 62.2 (q, CH-38–OCH₃), 69.8 (d, CH-39), 74.2 (d, CH-32), 74.8 (d, CH-23), 75.0 (d, CH-5), 75.9 (d, CH-37), 76.4 (d, 0.5 C, CH-13_A), 76.9 (d, 0.5 C, CH-13_B), 77.4 (d, CH-33), 79.6 (d, 0.5 C, CH-12_A), 81.1 (d, CH-36), 81.1 (d, CH-26), 82.0 (d, 0.5 C, CH-12_B), 82.8 (d, CH-38), 102.7 (d, CH-35), 116.0 (d, CH-3), 127.4-

127.8 (8 Signale, CH-10, CH_{Ar}), 128.0 (d, 2 C, CH-14, CH-31), 129.6-130.0 (8 Signale, CH_{Ar}), 130.3-132.7 (6 Signale, CH-14, CH-19, CH-28, CH-29, CH-30), 133.3-134.9 (10 Signale, CH-6, CH-8, CH-9, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, C_{Ar}), 135.3 (s, 0.5 C, C-11), 135.3 (s, 0.5 C, C-11), 136.0-136.3 (8 Signale, CH_{Ar}), 137.8 (s, C-7), 140.6 (s, C-4), 177.0 (s, C-1), 211.1 (s, C-25).

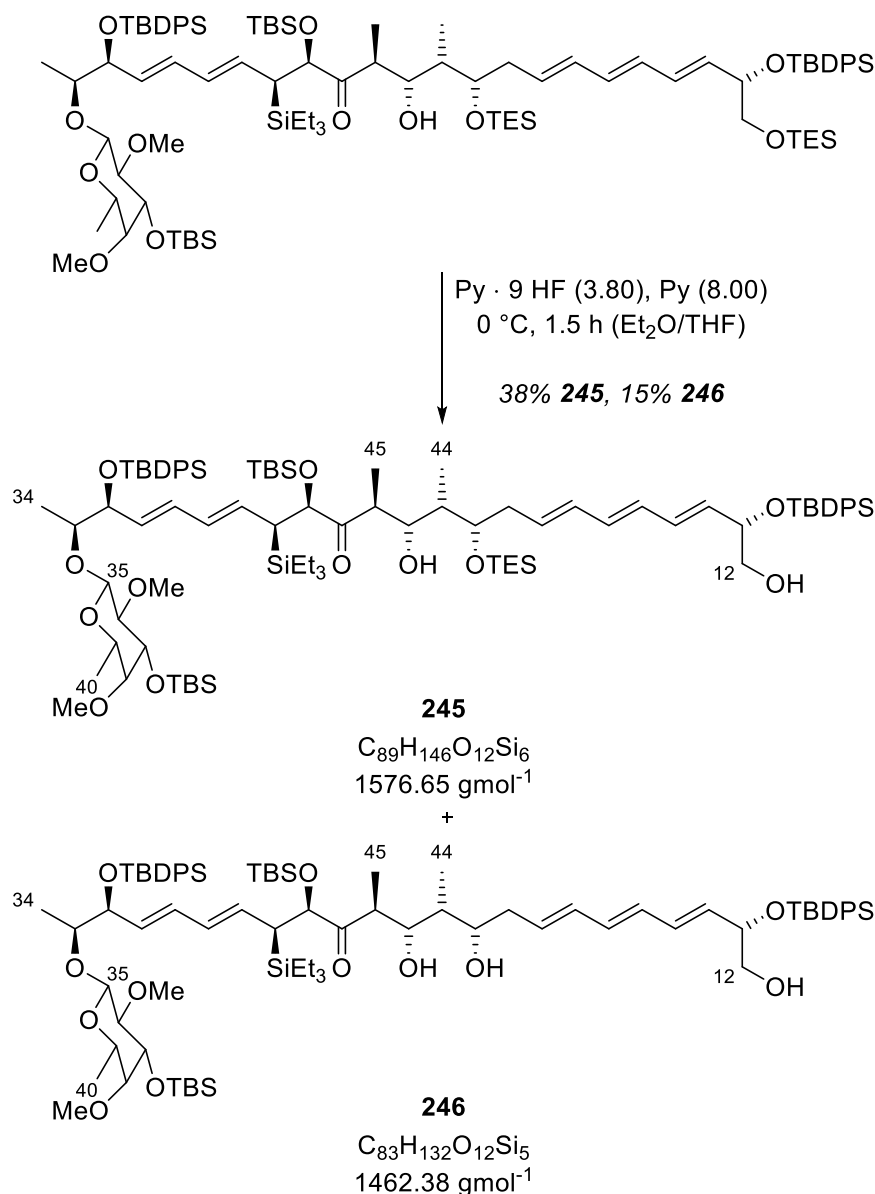
* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₁₁₉H₁₈₂O₁₅Si₇

Int. 100%	[(M+H ⁺)]	ber.: 2048.1936	gef.: 2048.1829
Int. 69%	[(M+H ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 2049.1970	gef.: 2049.1839
Int. 38%	[(M+H ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 2050.2003	gef.: 2050.1852
Int. 51%	[(M+ NH ₄ ⁺)]	ber.: 2065.2202	gef.: 2065.2133
Int. 100%	[(M+ NH ₄ ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 2066.2235	gef.: 2066.2181
Int. 90%	[(M+ NH ₄ ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 2067.2269	gef.: 2067.2210
Int. 71%	[(M+ NH ₄ ⁺ , 3 ¹³ C)]	ber.: 2068.2303	gef.: 2068.2208.

2.7.2. Synthese des C1-C40-Kohlenstoffgerüsts von (-)-Pulvomycin (Route B)

Alkohol 245 und Triol 246



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 750 mg Silylether **221** (444 µmol, 1.00 Äq.) in 12.5 mL Diethylether und 12.5 mL Tetrahydrofuran wurden nacheinander 286 µL Pyridin (281 mg, 3.55 mmol, 8.00 Äq.) und 397 µL HF/Pyridin (70%/30%, 437 mg, 1.69 mmol, 3.80 Äq.) getropft. Nach 1.5 Stunden wurde die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von 200 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet, wobei starkes Schäumen auftrat. Die wässrige Phase wurde mit 3 × 150 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck

entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (80 mL SiO₂, *n*-Hexan/EA = 1/0 → 2/3) aufgereinigt und 266 mg Alkohol **245** (168 μmol, 38%) wurden als farbloses Harz erhalten. Des Weiteren wurden 96.7 mg Triol **246** (66.1 μmol, 15%) als farbloser Feststoff isoliert.

Alkohol 245:

DC: $R_f = 0.77$ (*n*-Hexan/EA = 20/1), [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +52.0$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3510 (w, br.) (ν O–H), 2956 (vs) 2931 (vs) 2878 (s) 2858 (s) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1723 (m) (ν C=O), 1463 (m) (ν C=C), 1112 (vs) 1081 (vs) (ν C–O).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.05 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.07 [s, 6 H, 2 OSi(CH₃)], 0.10 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.59-0.67 [m, 12 H, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 0.83 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 3 H, CH₃-45), 0.88 (d, ³*J* = 6.9 Hz, 3 H, CH₃-44), 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.91 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.95 [*virt.* q, *J* = 8.2 Hz, 18 H, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 1.06 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.08 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.17 (*virt.* t, *J* = 6.3 Hz, 3 H, CH₃-34, CH₃-40), 1.60-1.65 (m, 1 H, CH-22), 1.83 (s, 1 H, OH), 2.31-2.41 (m, 3 H, CH₂-20, CH-27), 2.95-3.01 (m, 2 H, CH-36, CH-38), 3.07-3.10 (m, 1 H, CH-24), 3.09 (q, ³*J* = 6.8 Hz, 1 H, CH-39), 3.30 (dd, ³*J* = 9.5, 3.0 Hz, 1 H, CH-37), 3.34 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.46-3.52 (m, 2 H, CH₂-12), 3.56 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 3.56-3.59 (m, 1 H, CH-33), 3.60 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, CH-35), 3.90-3.94 (m, 2 H, CH-21, CH-23), 4.27-4.30 (m, 2 H, CH-13, CH-32), 4.33 (d, ³*J* = 2.8 Hz, 1 H, CH-26), 5.52-5.61 (m, 4 H, CH-14, CH-19, CH-28, CH-31), 5.89 (dd, ³*J* = 15.0, 10.4 Hz, 1 H, CH-29), 5.93-6.10 (m, 5 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 7.31-7.45 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.63-7.70 (m, 8 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = –4.6 [q, OSi(CH₃)], –4.6 [q, OSi(CH₃)], –4.4 [q, OSi(CH₃)], –4.2 [q, OSi(CH₃)], 3.5 [t, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 5.4 [t, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃], 5.7 (q, CH₃-44), 7.0 [q, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃], 8.0 [q, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 13.7 (q, CH₃-45), 15.6 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 18.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.0 [q, 6 C, 2 OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 36.7 (d, 2 C, CH-22, CH-27), 38.7 (t, CH₂-20), 44.4 (d, CH-24), 61.0 (q,

CH-36–OCH₃), 62.2 (q, CH-38–OCH₃), 67.0 (t, CH₂-12), 69.8 (d, CH-39), 74.2 (d, CH-32), 75.0 (d, CH-13), 75.9 (d, CH-37), 77.0 (d, CH-33), 77.2 (d, CH-21^a), 77.4 (d, CH-23^a), 81.1 (d, CH-26^b), 81.1 (d, CH-36^b), 82.8 (d, CH-38), 102.7 (d, CH-35), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH-31), 129.5 (d, CH-29), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH_{Ar}), 130.4 (d, CH-16^c), 130.6 (d, CH-19^c), 131.9 (d, CH-28), 132.4 (d, CH-18), 132.9 (d, CH-15^d), 133.0 (d, CH-30), 133.2 (d, CH-17^d), 133.5 (d, CH-14), 133.8 (s, C_{Ar}), 133.9 (s, C_{Ar}), 134.0 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 135.9 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 214.9 (s, C-25).

^{abcd} Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₈₉H₁₄₆O₁₂Si₆

Int. 94%	[(M+NH ₄ ⁺)]	ber.: 1592.9768	gef.: 1592.9801
Int. 100%	[(M+NH ₄ ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1593.9802	gef.: 1593.9825
Int. 53%	[(M+NH ₄ ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1594.9835	gef.: 1594.9867
Int. 87%	[(M+Na ⁺)]	ber.: 1597.9322	gef.: 1597.9361
Int. 100%	[(M+Na ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1598.9356	gef.: 1598.9387
Int. 51%	[(M+Na ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1599.9389	gef.: 1599.9422
Int. 68%	[(M+K ⁺)]	ber.: 1613.9061	gef.: 1613.9082
Int. 100%	[(M+K ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1614.9095	gef.: 1614.9122
Int. 38%	[(M+K ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1615.9129	gef.: 1615.9144.

Triol 246:

Smp.: 65 °C.

DC: *R*_f = 0.67 (*n*-Hexan/EA = 20/1), [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +65.4$ (*c* = 1.0, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3433 (m, br.) (ν O–H), 3072 (w) 3049 (w) (ν C_{Ar}–H), 2955 (vs) 2932 (vs) 2884 (s) 2858 (s) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1720 (m) (ν C=O), 1472 (m) (ν C=C), 1113 (vs) 1094 (vs) (ν C–O).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.07 [s, 6 H, 2 OSi(CH₃)], 0.08 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.09 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.64 [*virt.* qd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 6 H, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 0.89-0.91 (m, 6 H, CH₃-44, CH₃-45), 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.91 [s, 9 H,

OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.95 [q, ³J = 7.9 Hz, 9 H, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 1.06 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.07 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.15 (d, ³J = 6.3 Hz, 3 H, CH₃-34), 1.17 (d, ³J = 6.4 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.59-1.62 (m, 2 H, CH-22, CH-21–OH), 1.81 (t, ³J = 6.6 Hz, 1 H, CH₂-12–OH), 2.17 (dd, ³J = 10.7, 3.5 Hz, 1 H, CH-27), 2.20-2.26 (m, 1 H, CHH-20), 2.30-2.38 (m, 1 H, CHH-20), 2.94-2.99 (m, 2 H, CH-36, CH-38), 3.08 (q, ³J = 6.4 Hz, 1 H, CH-39), 3.15-3.19 (m, 2 H, CH-23–OH, CH-24), 3.29 (dd, ³J = 9.5, 3.1 Hz, 1 H, CH-37), 3.33 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.47-3.51 (m, 2 H, CH₂-12), 3.52-3.56 (m, 1 H, CH-33), 3.55 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 3.57 (d, ³J = 7.8 Hz, 1 H, CH-35), 3.86-3.91 (m, 1 H, CH-21), 3.99-4.01 (m, 1 H, CH-23), 4.26-4.30 (m, 2 H, CH-13, CH-32), 4.33 (d, ³J = 3.5 Hz, 1 H, CH-26), 5.39 (dd, ³J = 14.9, 10.7 Hz, 1 H, CH-28), 5.57-5.69 (m, 3 H, CH-14, CH-19, CH-31), 5.89 (dd, ³J = 14.9, 10.4 Hz, 1 H, CH-29), 5.94-6.14 (m, 5 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 7.32-7.43 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.62-7.69 (m, 8 H, CH_{Ar}).

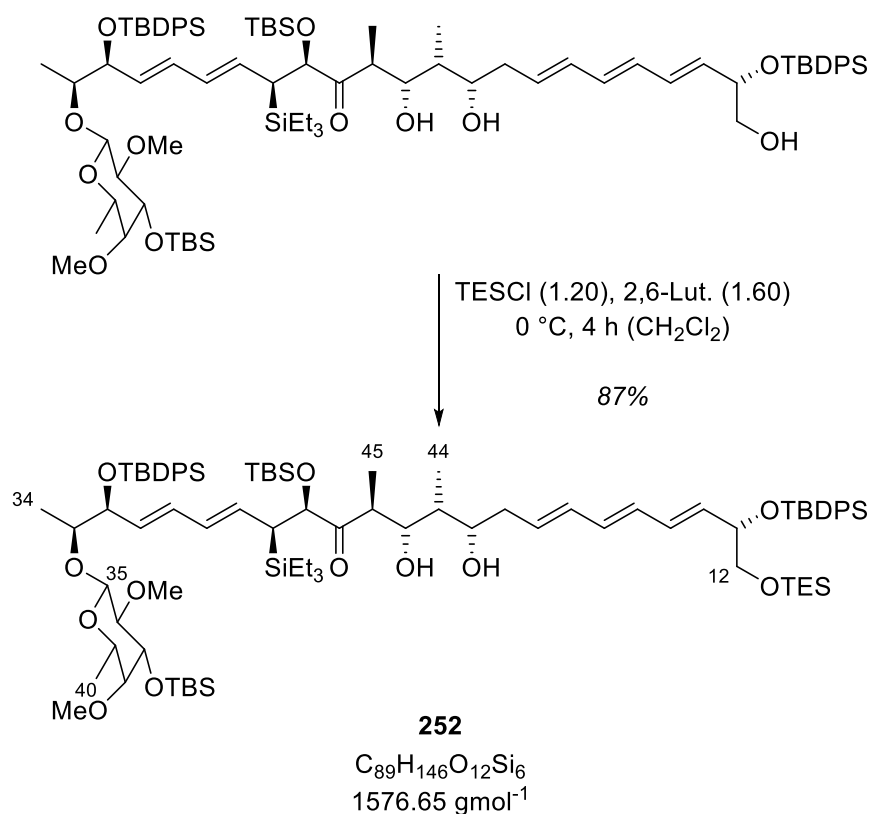
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = –4.7 [q, OSi(CH₃)], –4.6 [q, OSi(CH₃)], –4.4 [q, OSi(CH₃)], –4.1 [q, OSi(CH₃)], 3.4 [t, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 4.8 (q, CH₃-44), 7.9 [q, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 13.3 (q, CH₃-45), 15.5 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 37.1 (d, CH-22), 38.2 (d, CH-27), 39.0 (t, CH₂-20), 44.8 (d, CH-24), 60.9 (q, CH-36–OCH₃), 62.2 (q, CH-38–OCH₃), 67.0 (t, CH₂-12), 69.8 (d, CH-39), 74.0 (d, CH-32), 75.0 (d, CH-13), 75.9 (d, CH-37), 76.3 (d, CH-21), 77.0 (d, CH-33), 78.5 (d, CH-23), 80.6 (d, CH-26), 81.1 (d, CH-36), 82.8 (d, CH-38), 102.7 (d, CH-35), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.9 (d, CH_{Ar}), 128.5 (d, CH-31), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH_{Ar}), 130.4 (d, CH-29), 130.7 (d, CH-16), 131.1 (d, CH-19), 132.0 (d, CH-14), 132.3 (d, CH-15*), 132.4 (d, CH-28*), 132.5 (d, CH-30*), 133.2 (d, CH-17[#]), 133.2 (d, CH-18[#]), 133.5 (s, C_{Ar}), 133.9 (s, C_{Ar}), 134.0 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 135.9 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 216.4 (s, C-25).

*# Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₈₃H₁₃₂O₁₂Si₅

Int. 96%	[(M+H ⁺)]	ber.: 1461.8638	gef.: 1461.8645
Int. 100%	[(M+H ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1462.8671	gef.: 1462.8697
Int. 48%	[(M+H ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1463.8705	gef.: 1463.8725

Int. 100%	[(M+NH ₄ ⁺)]	ber.: 1478.8903	gef.: 1478.8919
Int. 98%	[(M+NH ₄ ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1479.8937	gef.: 1479.8950
Int. 40%	[(M+NH ₄ ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1480.8970	gef.: 1480.8988
Int. 100%	[(M+Na ⁺)]	ber.: 1483.8457	gef.: 1483.8474
Int. 98%	[(M+Na ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1484.8491	gef.: 1484.8508
Int. 41%	[(M+Na ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1485.8524	gef.: 1485.8538
Int. 83%	[(M+K ⁺)]	ber.: 1499.8197	gef.: 1499.8222
Int. 100%	[(M+K ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1500.8230	gef.: 1500.8255
Int. 46%	[(M+K ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1501.8264	gef.: 1501.8287.

Diol **252**

Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 96.0 mg Triol **246** (65.6 μmol , 1.00 Äq.) in 700 μL Dichlormethan wurde mit 13.2 μL Triethylsilylchlorid (11.9 mg, 78.8 μmol , 1.20 Äq.) und 12.2 μL 2,6-Lutidin (11.3 mg, 105 μmol , 1.60 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch für vier Stunden bei 0 °C gerührt. Daraufhin wurden 2 mL Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben und die wässrige Phase wurde mit $4 \times 10 \text{ mL}$ Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (24 mL SiO_2 , $n\text{-Hexan/EA} = 1/0 \rightarrow 4/1$) aufgereinigt und 89.6 mg Diol **252** (56.8 μmol , 87%) wurden als farbloses Harz erhalten.

DC: $R_f = 0.73$ ($n\text{-Hexan/EA} = 20/1$), [UV, KMnO_4 , CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +13.2$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3456 (w, br.) (ν O–H), 3072 (w) 3049 (w) (ν $\text{C}_{\text{Ar}}\text{–H}$), 2954 (s) 2932 (s) 2877 (m) 2858 (m) ($\nu_{\text{as,s}}$ $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{–H}$), 1720 (w) (ν C=O), 1472 (m) (ν C=C), 1112 (vs) 1078 (vs) (ν C–O).

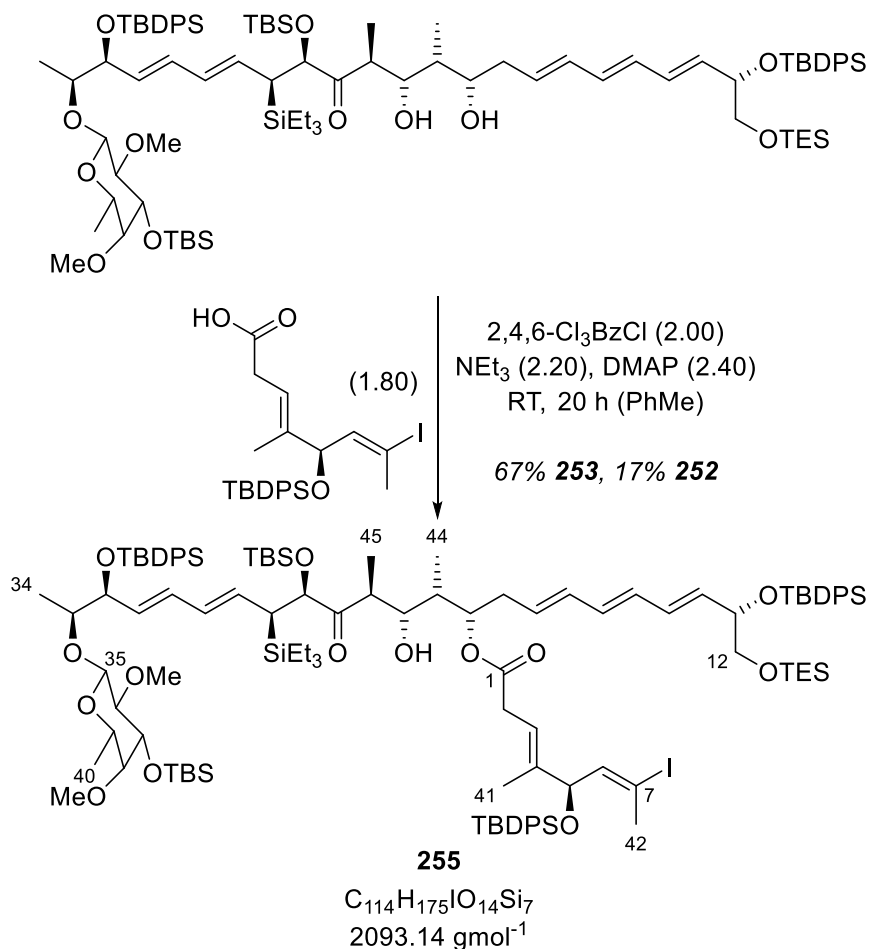
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.07 [s, 6 H, 2 OSi(CH₃)], 0.08 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.10 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.44 [q, $J = 7.9$ Hz, 6 H, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.64 [q, $^3J = 7.7$ Hz, 6 H, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 0.84 [t, $^3J = 7.9$ Hz, 9 H, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.88-0.90 (m, 6 H, CH₃-44, CH₃-45), 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.91 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.95 [q, $^3J = 7.7$ Hz, 9 H, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 1.06 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.06 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.15-1.17 (m, 6 H, CH₃-34, CH₃-40), 1.54-1.65 (m, 1 H, CH-22), 2.19 (dd, $^3J = 10.6, 3.4$ Hz, 1 H, CH-27), 2.19-2.26 (m, 1 H, CHH-20), 2.30-2.42 (m, 1 H, CHH-20), 2.94-2.98 (m, 1 H, CH-36), 2.98 (d, $^3J = 2.9$ Hz, 1 H, CH-38), 3.09 (q, $^3J = 6.2$ Hz, 1 H, CH-39), 3.17 (dd, $^3J = 9.3, 7.2$ Hz, 1 H, CH-24), 3.30 (dd, $^3J = 9.1, 2.9$ Hz, 1 H, CH-37), 3.33 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.39 (dd, $^2J = 9.7$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, 1 H, CHH-12), 3.50-3.55 (m, 2 H, CHH-12, CH-33), 3.55 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 3.58 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1 H, CH-35), 3.89 (ddd, $^3J = 7.8, 5.6, 1.9$ Hz, 1 H, CH-21), 4.01 (d, $^3J = 9.3$ Hz, 1 H, CH-23), 4.21 (*virt.* q, $J = 6.4$ Hz, 1 H, CH-13), 4.29 (*virt.* t, $^3J = 5.3$ Hz, 1 H, CH-32), 4.33 (d, $^3J = 3.4$ Hz, 1 H, CH-26), 5.41 (dd, $^3J = 14.9, 10.6$ Hz, 1 H, CH-28), 5.58-5.66 (m, 2 H, CH-19, CH-31), 5.69 (dd, $^3J = 14.6, 6.4$ Hz, 1 H, CH-14), 5.89 (dd, $^3J = 14.9, 10.4$ Hz, 1 H, CH-29), 6.01-6.15 (m, 5 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 7.30-7.43 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.62-7.70 (m, 8 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.7 [q, OSi(CH₃)], -4.6 [q, OSi(CH₃)], -4.4 [q, OSi(CH₃)], -4.2 [q, OSi(CH₃)], 3.4 [t, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 4.3 [t, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 4.7 (q, CH₃-44), 6.8 [q, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 7.9 [q, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 13.2 (q, CH₃-45), 15.5 (q, CH₃-34), 16.5 (q, CH₃-40), 18.3 [s, 2 C, 2 OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 25.9 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 36.9 (d, CH-22), 38.1 (d, CH-27), 39.0 (t, CH₂-20), 44.6 (d, CH-24), 60.9 (q, CH-36–OCH₃), 62.2 (q, CH-38–OCH₃), 67.2 (t, CH₂-12), 69.8 (d, CH-39), 74.0 (d, CH-32), 74.5 (d, CH-13), 75.8 (d, CH-37), 76.3 (d, CH-21), 77.0 (d, CH-33), 78.4 (d, CH-23), 80.6 (d, CH-26), 81.1 (d, CH-36), 82.7 (d, CH-38), 102.6 (d, CH-35), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, 2 C, 2 CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 128.3 (d, CH-31), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 130.2 (d, CH-19*), 130.2 (d, CH-29*), 131.0 (d, CH-16), 131.4 (d, CH-15), 132.2 (d, CH-17[#]), 132.4 (d, CH-18[#]), 132.6 (d, CH-28[#]), 133.4 (d, CH-30), 133.9 (d, 2 C, CH-14, CH_{Ar}), 134.0 (s, C_{Ar}), 134.3 (s, 2 C, 2 C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, 2 C, 2 CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 216.2 (s, C-25).

*# Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): $C_{89}H_{146}O_{12}Si_6$

Int. 90%	$[(M+H^+)]$	ber.: 1575.9503	gef.: 1575.9515
Int. 100%	$[(M+H^+, ^{13}C)]$	ber.: 1576.9536	gef.: 1576.9544
Int. 48%	$[(M+H^+, 2 ^{13}C)]$	ber.: 1577.9570	gef.: 1577.9576
Int. 99%	$[(M+NH_4^+)]$	ber.: 1592.9768	gef.: 1592.9783
Int. 100%	$[(M+NH_4^+, ^{13}C)]$	ber.: 1593.9802	gef.: 1593.9811
Int. 47%	$[(M+NH_4^+, 2 ^{13}C)]$	ber.: 1594.9835	gef.: 1594.9848
Int. 94%	$[(M+Na^+)]$	ber.: 1597.9322	gef.: 1597.9340
Int. 100%	$[(M+Na^+, ^{13}C)]$	ber.: 1598.9356	gef.: 1598.9367
Int. 52%	$[(M+Na^+, 2 ^{13}C)]$	ber.: 1599.9389	gef.: 1599.9406
Int. 93%	$[(M+K^+)]$	ber.: 1613.9061	gef.: 1613.9063
Int. 100%	$[(M+K^+, ^{13}C)]$	ber.: 1614.9095	gef.: 1614.9105
Int. 49%	$[(M+K^+, 2 ^{13}C)]$	ber.: 1615.9129	gef.: 1615.8999.

Ester **253**

Eine Lösung von 79.2 mg Carbonsäure **62** (148 µmol, 1.80 Äq.) in 1.8 mL Toluol wurde mit 25.1 µL Triethylamin (18.3 mg, 181 µmol, 2.20 Äq.) und 25.7 µL 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid (40.2 mg, 165 µmol, 2.00 Äq.) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 130 mg Diol **252** (82.3 µmol, 1.00 Äq.) in 1.8 mL Toluol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit 24.1 mg 4-(Dimethylamino)pyridin (197 µmol, 2.40 Äq.) versetzt und für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurden 5 mL Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben und die wässrige Phase wurde mit 3 × 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (24 mL SiO₂, *n*-Hexan/EA = 1/0 → 4/1) aufgereinigt und 116 mg Ester **253** (55.5 µmol, 67%) wurden als farbloses Harz erhalten. Außerdem wurden 21.9 mg Diol **252** (13.9 µmol, 17%) reisoliert.

DC: $R_f = 0.54$ (P/E = 3/1), [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +2.4$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3505 (w, br.) (v O–H), 3072 (w) 3049 (w) (v $\text{C}_{\text{Ar}}\text{–H}$), 2954 (vs) 2931 (vs) 2877 (s) 2858 (s) (v_{as,s} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{–H}$), 1732 (m) (v C=O), 1472 (m) (v C=C), 1112 (vs) 1077 (vs) (v C–O).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.06 [s, 6 H, 2 OSi(CH₃)], 0.07 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.09 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.44 [q, $J = 8.0$ Hz, 6 H, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.63 [q, $^3J = 7.7$ Hz, 6 H, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 0.84 [t, $^3J = 8.0$ Hz, 9 H, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.85-0.88 (m, 6 H, CH₃-44, CH₃-45), 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.94 [q, $^3J = 7.7$ Hz, 9 H, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 1.04 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.05 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.06 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.14 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3 H, CH₃-34), 1.17 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3 H, CH₃-40), 1.55-1.60 (m, 3 H, CH₃-41), 1.79-1.83 (m, 4 H, CH-22, CH₃-42), 2.16 (dd, $^3J = 10.7, 3.5$ Hz, 1 H, CH-27), 2.26 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 1 H, OH), 2.30-2.41 (m, 1 H, CHH-20), 2.46-2.54 (m, 1 H, CHH-20), 2.94-3.02 (m, 3 H, CHH-2, CH-36, CH-38), 3.06-3.10 (m, 1 H, CHH-2), 3.08 (q, $^3J = 6.5$ Hz, 1 H, CH-39), 3.15-3.18 (m, 1 H, CH-24), 3.29 (dd, $^3J = 9.5, 3.0$ Hz, 1 H, CH-37), 3.33 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.38 (dd, $^2J = 9.8$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, 1 H, CHH-12), 3.50-3.54 (m, 2 H, CHH-12, CH-33), 3.55 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 3.58 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1 H, CH-35), 3.86-3.89 (m, 1 H, CH-23), 4.19-4.24 (m, 1 H, CH-13), 4.28-4.31 (m, 2 H, CH-26, CH-32), 4.55 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1 H, CH-5), 4.99 (td, $^3J = 7.0, 4.9$ Hz, 1 H, CH-21), 5.39 (dd, $^3J = 15.0, 10.7$ Hz, 1 H, CH-28), 5.51-5.63 (m, 3 H, CH-3, CH-19, CH-31), 5.65-5.69 (m, 1 H, CH-14), 5.88 (dd, $^3J = 15.0, 10.5$ Hz, 1 H, CH-29), 6.00-6.09 (m, 5 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 6.13 (dq, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H, CH-6), 7.30-7.43 (m, 18 H, CH_{Ar}), 7.61-7.73 (m, 12 H, CH_{Ar}).

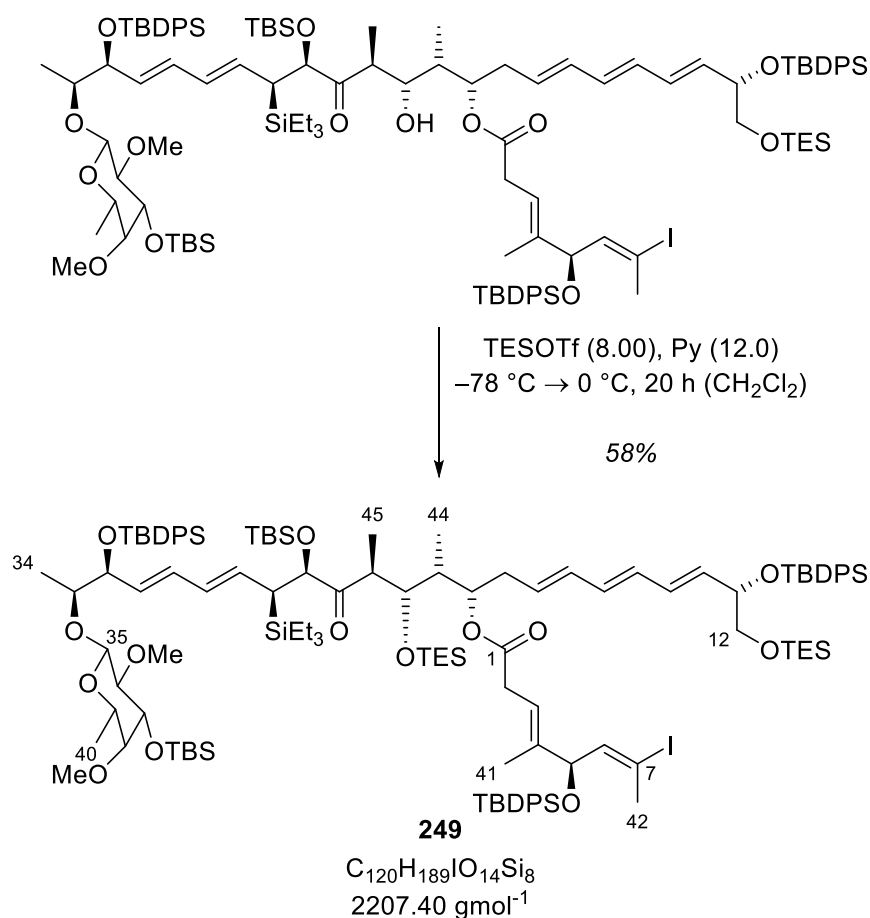
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = –4.6 [q, OSi(CH₃)], –4.6 [q, OSi(CH₃)], –4.4 [q, OSi(CH₃)], –4.1 [q, OSi(CH₃)], 3.5 [t, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 4.4 [t, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 6.9 [q, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 8.0 [q, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 8.3 (q, CH₃-44), 12.7 (q, CH₃-41), 13.6 (q, CH₃-45), 15.6 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 28.0 (q, CH₃-42), 33.8 (t, CH₂-2), 35.7 (t, CH₂-20), 37.4 (d, CH-22), 38.1 (d, CH-27), 44.7 (d, CH-24), 60.9 (q, CH-36–OCH₃), 62.2 (q, CH-38–OCH₃), 67.3 (t, CH₂-12), 69.8 (d, CH-39), 73.5 (d, CH-23), 74.1 (d, CH-32), 74.6 (d, CH-13), 75.2 (d, CH-5),

75.9 (d, CH-37), 76.3 (d, CH-21), 77.1 (d, CH-33), 80.7 (d, CH-26), 81.1 (d, CH-36), 82.8 (d, CH-38), 96.6 (s, C-7), 102.7 (d, CH-35), 117.1 (d, CH-3), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.9 (d, CH_{Ar}), 128.5 (d, CH-31), 128.9 (d, CH-19), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 130.3 (d, CH-29), 131.0 (d, CH-16), 131.5 (d, CH-15), 132.2 (d, CH-28), 132.3 (d, CH-17*), 132.5 (d, CH-18*), 133.5 (d, CH-30), 134.0 (d, CH-14[#]), 134.0 (s, C_{Ar}[#]), 134.4 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 134.9 (s, C_{Ar}), 135.9 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 138.9 (s, C-4), 142.2 (d, CH-6), 171.5 (s, C-1), 216.3 (s, C-25).

*# Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₁₁₄H₁₇₅IO₁₄Si₇

Int. 62%	[(M+NH ₄ ⁺)]	ber.: 2109.0750	gef.: 2109.0787
Int. 100%	[(M+NH ₄ ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 2110.0783	gef.: 2110.0815
Int. 75%	[(M+NH ₄ ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 2111.0817	gef.: 2111.0839
Int. 62%	[(M+Na ⁺)]	ber.: 2114.0304	gef.: 2114.0344
Int. 100%	[(M+Na ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 2115.0337	gef.: 2115.0370
Int. 79%	[(M+Na ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 2116.0371	gef.: 2116.0389
Int. 55%	[(M+K ⁺)]	ber.: 2130.0043	gef.: 2130.0073
Int. 100%	[(M+K ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 2131.0077	gef.: 2131.0090
Int. 75%	[(M+K ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 2132.0110	gef.: 2132.0094.

Silylether **249**

Eine auf -78 °C gekühlte Lösung von 116 mg Alkohol **253** (55.4 µmol, 1.00 Äq.) in 2.1 mL Dichlormethan wurde mit 53.7 µL Pyridin (52.6 mg, 665 µmol, 12.0 Äq.) und 100 µL Triethylsilylchlorid (117 mg, 443 µmol, 8.00 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch innerhalb von 20 Stunden auf 0 °C aufgetaut. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe von 15 mL Ammoniumchlorid-Lösung beendet und die wässrige Phase mit 3 × 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (24 mL SiO₂, *n*-Hexan/EA = 1/0 → 5/1) aufgereinigt und 71.5 mg Silylether **249** (32.4 µmol, 58%) wurden als farbloses Harz erhalten.

DC: $R_f = 0.69$ (P/E = 3/1), [UV, KMnO₄, CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +2.6$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3072 (w) 3049 (w) (ν C_{Ar}-H), 2955 (vs) 2933 (vs) 2877 (s) 2858 (s) ($\nu_{\text{as,s}}$ C_{sp3}-H), 1737 (m) (ν C=O), 1472 (m) (ν C=C), 1113 (vs) 1081 (vs) (ν C-O).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.06 [s, OSi(CH₃)], 0.07 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.07 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.10 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.44 [q, J = 8.0 Hz, 6 H, CH₂-12-OSi(CH₂CH₃)₃], 0.54-0.63 [m, 6 H, CH-23-OSi(CH₂CH₃)₃], 0.67 [virt. qd, J = 7.8, 2.1 Hz, 6 H, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃], 0.80 (virt. t, J = 7.0 Hz, 6 H, CH₃-44, CH₃-45), 0.84 [t, 3J = 8.0 Hz, 9 H, CH₂-12-OSi(CH₂CH₃)₃], 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.95 [q, 3J = 7.9 Hz, 9 H, CH-23-OSi(CH₂CH₃)₃], 0.97 [q, 3J = 7.9 Hz, 9 H, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃], 1.03 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.04 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.06 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.12 (d, 3J = 6.4 Hz, 3 H, CH₃-34), 1.16 (d, 3J = 6.4 Hz, 3 H, CH₃-40), 1.53-1.59 (m, 3 H, CH₃-41), 1.72-1.76 (m, 1 H, CH-22), 1.79 (d, 4J = 1.5 Hz, 3 H, CH₃-42), 2.07 (dd, 3J = 10.9, 3.1 Hz, 1 H, CH-27), 2.21-2.37 (m, 1 H, CHH-20), 2.64 (ddd, 2J = 15.1 Hz, 3J = 6.2, 3.1 Hz, 1 H, CHH-20), 2.94-3.01 (m, 3 H, CHH-2, CH-36, CH-38), 3.05-3.09 (m, 1 H, CHH-2), 3.07 (q, 3J = 6.4 Hz, 1 H, CH-39), 3.28 (dd, 3J = 9.5, 3.1 Hz, 1 H, CH-37), 3.33 (s, 3 H, CH-36-OCH₃), 3.35-3.40 (m, 2 H, CHH-12, CH-24), 3.49-3.54 (m, 2 H, CHH-12, CH-33), 3.55 (s, 3 H, CH-38-OCH₃), 3.57-3.60 (m, 1 H, CH-35), 4.11 (d, 3J = 9.1 Hz, 1 H, CH-23), 4.20-4.22 (m, 2 H, CH-13, CH-26), 4.28-4.30 (m, 1 H, CH-32), 4.55 (d, 3J = 8.9 Hz, 1 H, CH-5), 4.94 (ddd, 3J = 10.5, 7.9, 3.1 Hz, 1 H, CH-21), 5.28 (dd, 3J = 14.8, 10.9 Hz, 1 H, CH-28), 5.52-5.64 (m, 3 H, CH-3, CH-19, CH-31), 5.66 (dd, 3J = 14.7, 6.4 Hz, 1 H, CH-14), 5.87 (dd, 3J = 14.8, 10.4 Hz, 1 H, CH-29), 6.00-6.09 (m, 5 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 6.13 (dq, 3J = 8.9 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1 H, CH-6), 7.29-7.41 (m, 18 H, CH_{Ar}), 7.60-7.70 (m, 12 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = -4.8 [q, OSi(CH₃)], -4.6 [q, OSi(CH₃)], -4.4 [q, OSi(CH₃)], -3.8 [q, OSi(CH₃)], 3.6 [t, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃], 4.4 [t, CH₂-12-OSi(CH₂CH₃)₃], 5.7 [t, CH-23-OSi(CH₂CH₃)₃], 6.9 [q, CH₂-12-OSi(CH₂CH₃)₃], 7.3 [q, CH-23-OSi(CH₂CH₃)₃], 8.0 [q, CH-27-Si(CH₂CH₃)₃], 9.3 (q, CH₃-44), 12.6 (q, CH₃-41^a), 12.8 (q, CH₃-45^a), 15.6 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.2 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 25.9 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.9 (q, CH₃-42), 33.7 (t, CH₂-2), 36.3 (t, CH₂-20), 39.0 (d, CH-22), 39.7 (d, CH-27), 45.6 (d, CH-24), 60.9 (q, CH-36-OCH₃), 62.2 (q, CH-38-OCH₃), 67.3 (t, CH₂-12), 69.8 (d, CH-39), 72.7 (d, CH-23), 73.9 (d, CH-32), 74.6 (d, CH-13), 74.9 (d, CH-21), 75.3 (d, CH-5), 75.9 (d, CH-37), 77.4 (d,

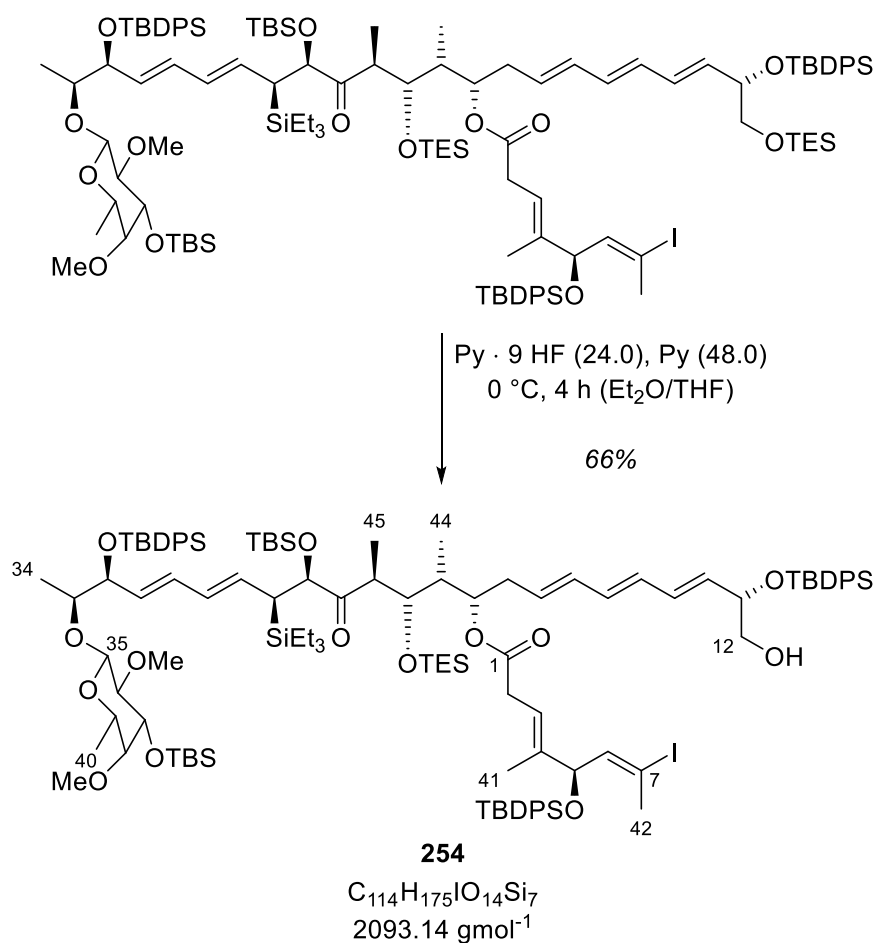
CH-33), 80.7 (d, CH-26), 81.1 (d, CH-36), 82.8 (d, CH-38), 96.5 (s, C-7), 102.8 (d, CH-35), 117.3 (d, CH-3), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, 2 C, 2 CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 128.3 (d, CH-31), 129.0 (d, CH-19), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 130.9 (d, CH-15^b), 131.1 (d, CH-16^b), 131.3 (d, CH-29^b), 131.7 (d, CH-28), 132.4 (d, CH-30), 133.5 (d, CH-17^c), 133.6 (d, CH-18^c), 133.9 (d, CH-14^d), 134.0 (s, C_{Ar}^d), 134.0 (s, C_{Ar}^d), 134.4 (s, 2 C, 2 C_{Ar}), 135.9 (d, CH_{Ar}), 135.9 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 138.8 (s, C-4), 142.2 (d, CH-6), 171.1 (s, C-1), 215.4 (s, C-25).

^{abcd} Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₁₂₀H₁₈₉IO₁₄Si₈

Int. 35%	[(M+NH ₄ ⁺)]	ber.: 2223.1614	gef.: 2223.1655
Int. 100%	[(M+NH ₄ ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 2224.1648	gef.: 2224.1689
Int. 80%	[(M+NH ₄ ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 2225.1682	gef.: 2225.1706
Int. 36%	[(M+Na ⁺)]	ber.: 2228.1168	gef.: 2228.1215
Int. 100%	[(M+Na ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 2229.1202	gef.: 2229.1223
Int. 82%	[(M+Na ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 2230.1235	gef.: 2230.1280
Int. 32%	[(M+K ⁺)]	ber.: 2244.0908	gef.: 2244.0939
Int. 100%	[(M+K ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 2245.0941	gef.: 2245.0946
Int. 84%	[(M+K ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 2246.0975	gef.: 2246.0996.

Alkohol 254



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 70.0 mg Silylether **249** (31.7 μmol , 1.00 Äq.) in 2.7 mL Diethylether und 2.7 mL Tetrahydrofuran wurden nacheinander 61.4 μL Pyridin (60.2 mg, 761 μmol , 24.0 Äq.) und 89.6 μL HF/Pyridin (70%/30%, 98.6 mg, 381 μmol , 12.0 Äq.) getropft. Nach 1.5 Stunden wurden erneut 61.4 μL Pyridin (60.2 mg, 761 μmol , 24.0 Äq.) und 89.6 μL HF/Pyridin (70%/30%, 98.6 mg, 381 μmol , 12.0 Äq.) zugegeben. Nach weiteren 2.5 Stunden wurde die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von 150 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet, wobei starkes Schäumen auftrat. Die wässrige Phase wurde mit 3 \times 150 mL Dichlormethan extrahiert. Alle vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (24 mL SiO_2 , n -Hexan/EA = 1/0 \rightarrow 3/1) aufgereinigt und 43.8 mg Alkohol **254** (20.9 μmol , 66%) wurden als farbloses Harz erhalten.

DC: $R_f = 0.38$ (P/E = 3/1), [UV, KMnO_4 , CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +32.6$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3471 (w, br.) (v O–H), 3072 (w) 3050 (w) (v $\text{C}_{\text{Ar}}\text{–H}$), 2955 (m) 2930 (m) 2876 (m) 2857 (m) (v_{as,s} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{–H}$), 1733 (m) 1718 (m) (v C=O), 1472 (m) (v C=C), 1111 (s) 1080 (s) (v C–O).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 0.07 [s, 6 H, 2 OSi(CH₃)], 0.11 [s, 6 H, 2 OSi(CH₃)], 0.60 [*virt.* qd, $J = 7.7$, 4.6 Hz, 6 H, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.68 [*virt.* qd, $J = 7.7$, 3.3 Hz, 6 H, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 0.78 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, CH₃-45), 0.81 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 3 H, CH₃-44), 0.91 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.91 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.94-1.01 [m, 18 H, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 1.04 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.05 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.08 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.14 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3 H, CH₃-34), 1.17 (d, $^3J = 6.1$ Hz, 3 H, CH₃-40), 1.58 (s, 3 H, CH₃-41), 1.71-1.77 (m, 1 H, CH-22), 1.80 (br. s, 3 H, CH₃-42), 2.06-2.08 (m, 1 H, CH-27), 2.23-2.33 (m, 1 H, CHH-20), 2.62-2.66 (m, 1 H, CHH-20), 2.95-3.02 (m, 3 H, CHH-2, CH-36, CH-38), 3.07-3.10 (m, 1 H, CHH-2), 3.09 (q, $^3J = 6.1$ Hz, 1 H, CH-39), 3.30 (dd, $^3J = 9.5$, 3.1 Hz, 1 H, CH-37), 3.33 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.36-3.37 (m, 1 H, CH-24), 3.47-3.61 (m, 4 H, CH₂-12, CH-33, CH-35), 3.56 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 4.10-4.15 (m, 1 H, CH-23), 4.23 (d, $^3J = 3.0$ Hz, 1 H, CH-26), 4.26-4.31 (m, 2 H, CH-13, CH-32), 4.56 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H, CH-5), 4.95 (ddd, $^3J = 10.6$, 7.7, 3.4 Hz, 1 H, CH-21), 5.28 (dd, $^3J = 14.8$, 10.8 Hz, 1 H, CH-28), 5.54-5.65 (m, 4 H, CH-3, CH-14, CH-19, CH-31), 5.88 (dd, $^3J = 14.8$, 10.4 Hz, 1 H, CH-29), 5.92-6.10 (m, 5 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 6.14 (*virt.* q, $J = 7.7$, 6.3 Hz, 1 H, CH-6), 7.30-7.43 (m, 18 H, CH_{Ar}), 7.61-7.68 (m, 12 H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = –4.8 [q, OSi(CH₃)], –4.6 [q, OSi(CH₃)], –4.4 [q, OSi(CH₃)], –3.8 [q, OSi(CH₃)], 3.6 [t, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 5.7 [t, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 7.3 [q, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 8.0 [q, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 9.2 (q, CH₃-44), 12.6 (q, CH₃-41), 12.8 (q, CH₃-45), 15.6 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.2 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, 2 C, 2 OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 25.9 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.9 (q, CH₃-42), 33.7 (t, CH₂-2), 36.2 (t, CH₂-20), 38.9 (d, CH-22), 39.7 (d, CH-27), 45.6 (d, CH-24), 60.9 (q, CH-36–OCH₃), 62.2 (q, CH-38–OCH₃), 67.0 (t, CH₂-12), 69.8 (d, CH-39), 72.6 (d, CH-23), 73.9 (d, CH-32), 74.9 (d, CH-13^a), 75.1 (d, CH-21^a), 75.3 (d, CH-5), 75.9 (d, CH-37), 77.0 (d, CH-33), 80.6 (d, CH-26), 81.1 (d, CH-36), 82.8 (d, CH-38), 96.6 (s, C-7), 102.7 (d,

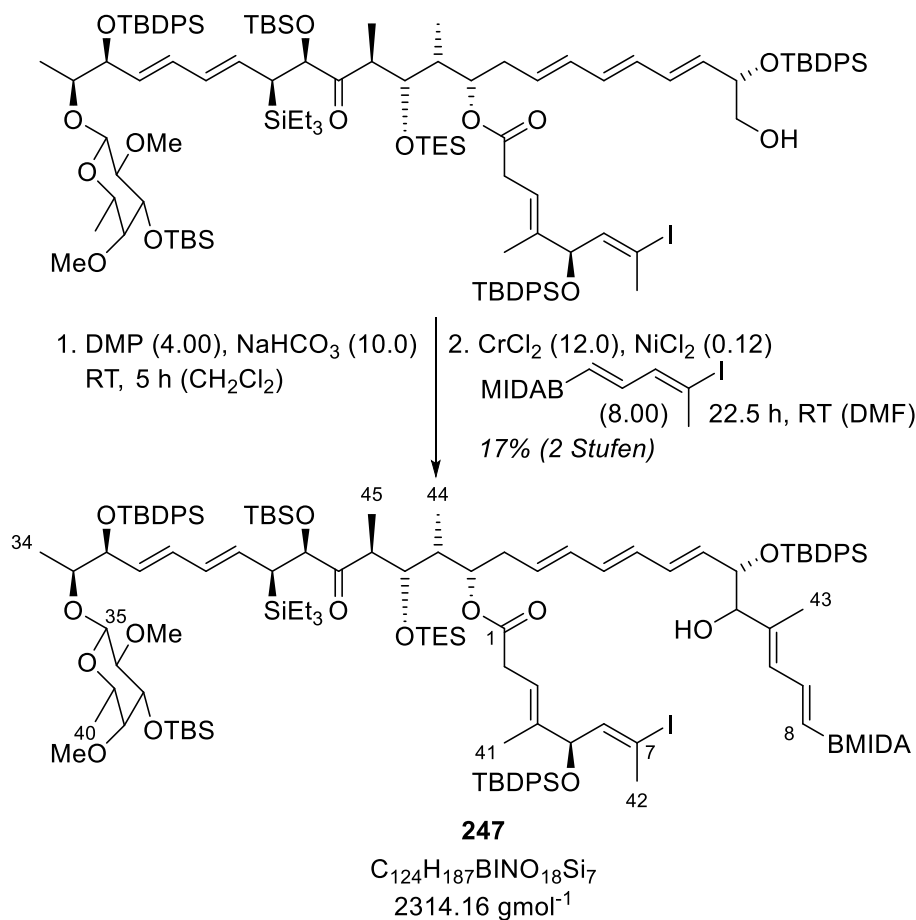
CH-35), 117.3 (d, CH-3), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.9 (d, CH_{Ar}), 128.3 (d, CH-31), 129.6 (d, CH-19), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, 3 C, 3 CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH_{Ar}), 130.5 (d, CH-15^b), 131.0 (d, CH-29), 131.6 (d, CH-28), 131.9 (d, CH-14), 132.3 (d, CH-30), 132.5 (d, CH-16^b), 133.3 (d, CH-17^c), 133.5 (d, CH-18^c), 133.6 (s, C_{Ar}^c), 134.0 (s, 2 C, 2 C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 135.9 (d, CH_{Ar}), 135.9 (d, CH_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 138.8 (s, C-4), 142.2 (d, CH-6), 171.2 (s, C-1), 215.4 (s, C-25).

^{abc} Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₁₁₄H₁₇₅IO₁₄Si₇

Int. 67%	[(M+NH ₄ ⁺)]	ber.: 2109.0750	gef.: 2109.0782
Int. 100%	[(M+NH ₄ ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 2110.0783	gef.: 2110.0811
Int. 82%	[(M+NH ₄ ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 2111.0817	gef.: 2111.0847
Int. 67%	[(M+Na ⁺)]	ber.: 2114.0304	gef.: 2114.0354
Int. 100%	[(M+Na ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 2115.0337	gef.: 2115.0360
Int. 70%	[(M+Na ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 2116.0371	gef.: 2116.0407
Int. 60%	[(M+K ⁺)]	ber.: 2130.0043	gef.: 2130.0078
Int. 100%	[(M+K ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 2131.0077	gef.: 2131.0108
Int. 74%	[(M+K ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 2132.0110	gef.: 2132.0125.

Boronat 247



Eine Lösung von 43.8 mg Alkohol **254** (20.9 μ mol, 1.00 Äq.) in 1.7 mL Dichlormethan wurde mit 8.8 mg Natriumhydrogencarbonat (10.5 μ mol, 5.00 Äq.) und 17.8 mg Dess-Martin-Periodinan (42.0 μ mol, 2.00 Äq.) versetzt. Die Suspension wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und daraufhin weitere 8.8 mg Natriumhydrogencarbonat (10.5 μ mol, 5.00 Äq.) und 17.8 mg Dess-Martin-Periodinan (42.0 μ mol, 2.00 Äq.) zugegeben. Nach weiteren drei Stunden wurde die organische Phase mit 2 \times 25 mL Natriumhydrogencarbonat-/Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 50 mL *n*-Hexan/Diethylether = 1/1 extrahiert. Alle vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

Eine türkisfarbene Suspension von 30.9 mg Chrom(II)-chlorid (251 μ mol, 12.0 Äq.), 0.3 mg Nickel(II)-chlorid (2.51 μ mol, 0.12 Äq.) und 58.4 mg Iodid **122** (167 μ mol, 8.00 Äq.) in 500 μ L entgastem *N,N*-Dimethylformamid wurde für drei Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung des rohen Aldehyds in 600 μ L entgastem *N,N*-

Dimethylformamid zugetropft. Das tiefgrüne Reaktionsgemisch wurde unter Lichtausschluss für 22.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 10 mL Natriumchlorid-Lösung beendet und die wässrige Phase mit 3 × 30 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Celite[®] filtriert und der Filterkuchen wurde mit 50 mL Ethylacetat nachgewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt. Verbleibendes *N,N*-Dimethylformamid wurde durch azeotrope Destillation mit 3 × 20 mL Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (24 mL SiO₂, *n*-Hexan/EA = 1/0 → 0/1) aufgereinigt und 8.1 mg Boronat **247** (3.50 μmol, 17%) wurden als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.63$ (E/MeCN = 8/1), [UV, KMnO₄, CAM].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3471 (w, br.) (ν O–H), 3071 (w) (ν C_{Ar}–H), 2955 (vs) 2931 (vs) 2858 (s) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1766 (s) 1741 (s) (ν C=O), 1463 (m) (ν C=C), 1113 (vs) 1084 (vs) (ν C–O).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.06 [s, 6 H, 2 OSi(CH₃)], 0.07 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.10 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.57-0.63 [m, 6 H, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.67 [*virt.* qd, $J = 7.7, 3.2$ Hz, 6 H, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 0.77-0.84 (m, 6 H, CH₃-44, CH₃-45), 0.90 [s, 18 H, 2 OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.92-0.99 [m, 18 H, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 1.03 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.04 [s, 18 H, 2 OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.12 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3 H, CH₃-34), 1.16 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 3 H, CH₃-40), 1.55-1.62 (m, 3 H, CH₃-41), 1.72-1.75 (m, 1 H, CH-22), 1.77-1.80 (m, 3 H, CH₃-42), 1.99-2.08 (m, 1 H, CH-27), 2.17-2.37 (m, 2 H, CH₂-20), 2.75 (s, 1.5 H, NCH₃), 2.77 (s, 1.5 H, NCH₃), 2.81 (d, $^3J = 5.3$ Hz, 1 H, OH), 2.93-2.98 (m, 3 H, CHH-2, CH-36, CH-38), 3.05-3.08 (m, 1 H, CHH-2), 3.09 (q, $^3J = 6.3$ Hz, 1 H, CH-39), 3.28 (dd, $^3J = 9.5, 3.1$ Hz, 1 H, CH-37), 3.32 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.35-3.38 (m, 1 H, CH-24), 3.46-3.53 (m, 1 H, CH-33), 3.55 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 3.55-3.57 (m, 1 H, CH-35), 3.72-3.80 [m, 4 H, N(CH₂)₂], 3.86-3.90 (m, 1 H, CH-12), 4.10-4.15 (m, 1.5 H, CH-13_A, CH-23), 4.21-4.24 (m, 1.5 H, CH-13_B, CH-26), 4.29 (*virt.* t, $J = 4.6$ Hz, 1 H, CH-32), 4.55 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1 H, CH-5), 4.92-4.97 (m, 1 H, CH-21), 5.25-5.36 (m, 1 H, CH-28), 5.47 (dd, $^3J = 17.1$ Hz, $^4J = 6.5$ Hz, 1 H, CH-8), 5.50-5.67 (m, 4 H, CH-3, CH-14, CH-19, CH-31), 5.83-5.91 (m, 1 H, CH-29), 5.97-6.13 (m, 7 H, CH-6, CH-10, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 6.83 (ddd, $^3J = 17.1, 11.0$ Hz, $^4J = 6.3$ Hz, 1 H, CH-9), 7.29-7.44 (m, 18 H, CH_{Ar}), 7.59-7.68 (m, 12 H, CH_{Ar}).

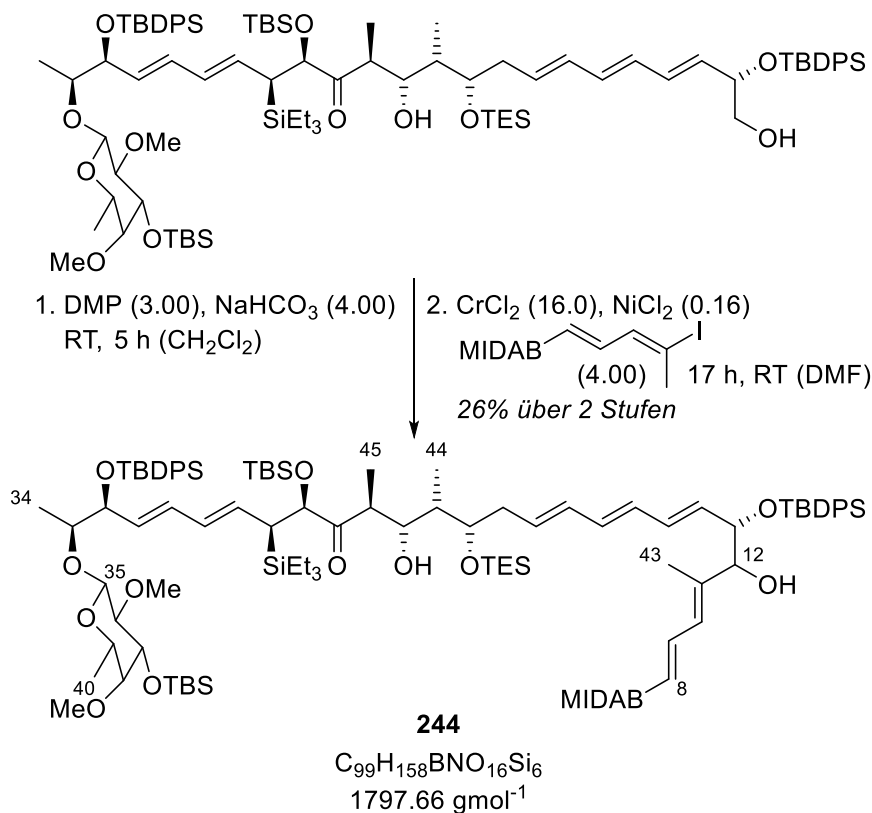
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = –4.8 [q, OSi(CH₃)], –4.6 [q, OSi(CH₃)], –4.4 [q, OSi(CH₃)], –3.8 [q, OSi(CH₃)], 3.6 [t, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 5.7 [t, CH-23–

OSi(CH₂CH₃)₃], 7.3 [q, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 8.0 [q, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 9.3 (q, CH₃-44), 12.7 (q, CH₃-41*), 12.8 (q, CH₃-45*), 13.8 (q, 0.5 C, CH₃-43_A), 14.3 (q, 0.5 C, CH₃-43_B), 15.6 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.2 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 25.9 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.1 [q, 6 C, 2 OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.9 (q, CH₃-42), 33.8 (t, CH₂-2), 34.3 (t, CH₂-20), 39.2 (d, 2 C, CH-22, CH-27), 45.7 (d, 0.5 C, CH-24_A), 46.7 (d, 1.5 C, CH-24_B, NCH₃), 60.9 (q, CH-36–OCH₃), 61.5 [t, N(CH₂)₂], 62.2 (q, CH-38–OCH₃), 69.8 (d, CH-39), 72.7 (d, CH-23), 73.9 (d, CH-32), 75.0 (d, CH-21), 75.2 (d, CH-5), 75.9 (d, 1.5 C, CH-13_A, CH-37), 76.1 (d, 0.5 C, CH-13_B), 77.2 (d, CH-33), 79.0 (d, 0.5 C, CH-12_A), 79.3 (d, 0.5 C, CH-12_B), 80.6 (d, CH-26), 81.1 (d, CH-36), 82.8 (d, CH-38), 96.6 (s, C-7), 102.8 (d, CH-35), 117.2 (d, CH-3), 125.7 (d, CH-8), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}), 127.9 (d, 2 C, CH-31, CH_{Ar}), 128.3 (d, CH-10), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8 (d, CH_{Ar}), 129.9 (d, CH_{Ar}), 130.0 (d, CH-14[#]), 130.2 (d, CH-19[#]), 130.4 (d, CH-29[#]), 131.7 (d, CH-28), 132.3-133.6 (6 Signale, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 134.0 (s, 3 C, 3 C_{Ar}), 134.4 (s, 3 C, 3 C_{Ar}), 135.9 (d, CH_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.3 (d, CH_{Ar}), 137.9 (s, 0.5 C, C-11_A), 138.4 (s, C-4), 138.9 (s, 0.5 C, C-11_B), 140.1 (d, CH-9), 142.2 (d, CH-6), 167.1 [s, B(OCO)], 168.0 [s, B(OCO)], 171.2 (s, C-1), 215.4 (s, C-25).

*#Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₁₂₄H₁₈₇BINO₁₈Si₇ Keine Ionisation möglich.

2.7.3. Nicht zielführende Synthesen des C1-C40-Fragments

Boronat **244**

Eine Lösung von 125 mg Alkohol **245** (79.3 μ mol, 1.00 Äq.) in 3.5 mL Dichlormethan wurde mit 26.6 mg Natriumhydrogencarbonat (317 μ mol, 4.00 Äq.) und 50.4 mg Dess-Martin-Periodinan (119 μ mol, 1.50 Äq.) versetzt. Die Suspension wurde für 3.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und daraufhin weitere 50.4 mg Dess-Martin-Periodinan (119 μ mol, 1.50 Äq.) zugegeben. Nach weiteren 1.5 Stunden wurde die organische Phase mit 2×6 mL Natriumhydrogencarbonat-/Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 50 mL Diethylether extrahiert. Alle vereinigten organischen Phasen wurden mit 25 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

Eine türkisfarbene Suspension von 156 mg Chrom(II)-chlorid (1.27 mmol, 16.0 Äq.) und 1.6 mg Nickel(II)-chlorid (12.7 μ mol, 0.16 Äq.) in 1.5 mL entgastem *N,N*-Dimethylformamid wurde mit einer Lösung des rohen Aldehyds sowie 111 mg Iodid **122** (317 μ mol, 4.00 Äq.) in 1.5 mL entgastem *N,N*-Dimethylformamid versetzt. Das tiefgrüne Reaktionsgemisch wurde unter Lichtausschluss für 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch

Zugabe von 30 mL Wasser beendet und die wässrige Phase mit 3×30 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Celite[®] filtriert und der Filterkuchen wurde mit 50 mL Ethylacetat nachgewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt. Verbleibendes *N,N*-Dimethylformamid wurde durch azeotrope Destillation mit 3×100 mL Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (24 mL SiO₂, *n*-Hexan/EA = 1/0 → 0/1) aufgereinigt und 37.7 mg Boronat **244** (21.0 μmol, 26%) wurden als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.39$ (E/MeCN = 8/1), [UV, KMnO₄, CAM].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3505 (m, br.) (ν O–H), 2955 (vs) 2934 (vs) 2880 (s) 2859 (s) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1767 (vs) (ν C=O), 1462 (m) (ν C=C), 1113 (vs) 998 (vs) (ν C–O).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.04 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.06 [s, 6 H, 2 OSi(CH₃)], 0.10 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.58-0.65 [m, 6 H, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 0.83 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 3 H, CH₃-45), 0.87-0.90 (m, 3 H, CH₃-44), 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.91-0.97 [m, 18 H, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 1.04 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.05 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.06 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.16 (*virt.* t, *J* = 6.1 Hz, 3 H, CH₃-34, CH₃-40), 1.47 (s, 1.5 H, CH₃-43_A), 1.52 (s, 1.5 H, CH₃-43_B), 1.55-1.64 (m, 1 H, CH-22), 2.08 (dd, ³*J* = 15.6, 3.1 Hz, 1 H, CH-27), 2.34-2.38 (m, 2 H, CH₂-20), 2.76 (s, 1.5 H, NCH₃), 2.82 (s, 1.5 H, NCH₃), 2.93-2.96 (m, 1 H, CH-36), 2.98 (d, ³*J* = 3.1 Hz, 1 H, CH-38), 3.00-3.12 (m, 2 H, CH-24, CH-39), 3.29-3.33 (m, 1 H, CH-37), 3.33 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.55 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 3.55-3.58 (m, 1 H, CH-33), 3.61 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, CH-35), 3.65-3.72 [m, 2 H, N(CHH)₂], 3.89-3.93 [m, 5 H, CH-12, CH-21, CH-23, N(CHH)₂], 4.16 (dd, ²*J* = 7.5 Hz, ³*J* = 5.5 Hz, 0.5 H, CH-13_A), 4.24 (dd, ²*J* = 7.5 Hz, ³*J* = 4.7 Hz, 0.5 H, CH-13_B), 4.28 (dd, ³*J* = 6.8, 4.1 Hz, 1 H, CH-32), 4.33 (d, ³*J* = 3.1 Hz, 1 H, CH-26), 5.29-5.63 (m, 5 H, CH-8, CH-14, CH-19, CH-28, CH-31), 5.88 (dd, ³*J* = 15.7, 9.2 Hz, 1 H, CH-29), 5.92-6.17 (m, 6 H, CH-10, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 6.81 (*virt.* ddd, *J* = 15.4, 11.0, 4.0 Hz, 1 H, CH-9), 7.30-7.44 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.59-7.69 (m, 8 H, CH_{Ar}).

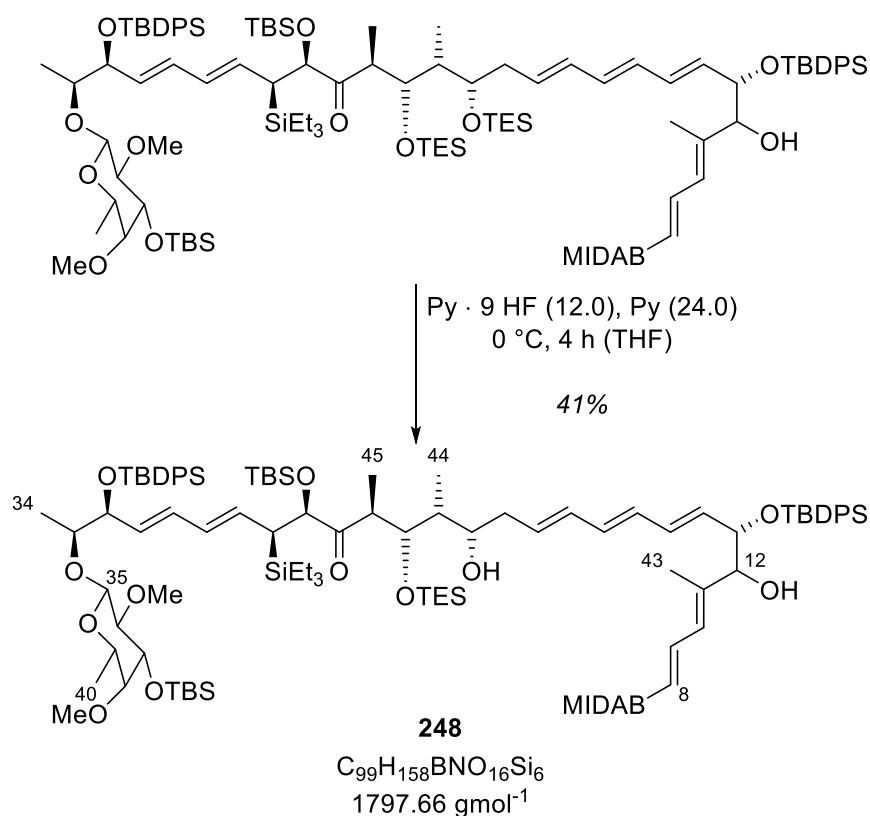
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = –4.6 [q, 2 C, 2 OSi(CH₃)], –4.4 [q, OSi(CH₃)], –4.2 [q, OSi(CH₃)], 3.4 [t, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 5.4 [t, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃], 5.6 (q, CH₃-44), 7.0 [q, CH-21–OSi(CH₂CH₃)₃], 7.9 [q, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 13.7 (q, 0.5 C, CH₃-43_A), 13.8 (q, 0.5 C, CH₃-43_B), 13.8 (q, 0.5 C, CH₃-45_A), 14.0 (q, 0.5 C, CH₃-45_B), 15.6 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 18.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS],

19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, 1.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, 1.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 36.4 (d, CH-27), 36.6 (d, CH-22), 38.8 (t, CH₂-20), 44.4 (d, CH-24), 46.8 (q, NCH₃), 60.9 (q, CH-36-OCH₃), 61.5 [t, N(CH₂)₂], 62.2 (q, CH-38-OCH₃), 69.8 (d, CH-39), 74.2 (d, CH-32), 75.7 (d, 0.5 C, CH-13_A), 75.8 (d, CH-37), 76.3 (d, 0.5 C, CH-13_B), 76.9 (d, CH-23), 77.2 (d, 2 C, CH-21, CH-33), 78.9 (d, 0.5 C, CH-12_A), 80.0 (d, 0.5 C, CH-12_B), 81.1 (d, 2 C, CH-26, CH-36), 82.7 (d, CH-38), 102.6 (d, CH-35), 125.9 (d, CH-8), 127.4 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.7 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH_{Ar}*), 127.8 (d, CH-31*), 128.0 (d, CH-10), 129.6 (d, CH-29), 129.7 (d, CH_{Ar}), 129.8-130.1 (5 Signale, CH-15, CH-30, CH_{Ar}), 130.5 (d, CH-19), 131.3 (d, 0.5 C, CH-14), 131.7 (d, 0.5 C, CH-14), 132.8-133.6 (8 Signale, CH-16, CH-17, CH-18, CH-28, C_{Ar}), 134.0 (s, C_{Ar}), 134.4 (s, C_{Ar}), 136.0 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 138.0 (s, 0.5 C, C-11_A), 138.7 (s, 0.5 C, C-11_B), 139.8 (d, CH-9), 167.8 [s, 2 C, 2 B(OCO)], 214.8 (s, C-25).

* Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₉₉H₁₅₈BNO₁₆Si₆

Int. 52%	[(M+NH ₄ ⁺)]	ber.: 1814.0628	gef.: 1814.0620
Int. 100%	[(M+NH ₄ ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1815.0661	gef.: 1815.0655
Int. 64%	[(M+NH ₄ ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1816.0695	gef.: 1816.0668
Int. 64%	[(M+Na ⁺)]	ber.: 1819.0181	gef.: 1819.0181
Int. 100%	[(M+Na ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1820.0215	gef.: 1820.0191
Int. 75%	[(M+Na ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1821.0249	gef.: 1821.0219.

Boronat **248**

Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 41.8 mg Silylether **237** (21.9 μmol , 1.00 Äq.) in 800 μL Tetrahydrofuran wurde nacheinander mit 21.2 μL Pyridin (20.8 mg, 263 μmol , 12.0 Äq.) und 30.9 μL HF/Pyridin (70%/30%, 34.0 mg, 131 μmol , 6.00 Äq.) getropft. Nach zwei Stunden wurden erneut 21.2 μL Pyridin (20.8 mg, 263 μmol , 12.0 Äq.) und 30.9 μL HF/Pyridin (70%/30%, 34.0 mg, 131 μmol , 6.00 Äq.) zugegeben. Nach weiteren zwei Stunden wurde die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von 6 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung beendet, wobei starkes Schäumen auftrat. Die wässrige Phase wurde mit $3 \times 15 \text{ mL}$ Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen und diese wässrige Phase wurde erneut mit 15 mL Ethylacetat extrahiert. Alle vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (24 mL SiO_2 , CyH/EA = 1/0 \rightarrow 0/1) aufgereinigt und 16.3 mg Alkohol **248** (9.07 μmol , 41%) wurden als farbloses Harz erhalten.

DC: $R_f = 0.35$ (E/MeCN = 8/1), [UV, KMnO_4 , CAM].

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3437 (m, br.) (ν O–H), 3072 (w) (ν C_{Ar}–H), 2955 (vs) 2931 (vs) 2878 (s) 2857 (vs) ($\nu_{\text{as,s}}$ C_{sp³}–H), 1767 (s) (ν C=O), 1462 (m) (ν C=C), 1113 (vs) 1063 (vs) (ν C–O).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.06 [s, 6 H, 2 OSi(CH₃)], 0.07 [s, 6 H, 2 OSi(CH₃)], 0.57-0.69 [m, 12 H, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 0.83-0.85 (m, 3 H, CH₃-45), 0.86-0.88 (m, 3 H, CH₃-44), 0.89 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.91-0.97 [m, 18 H, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 1.05 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.05 [s, 4.5 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.06 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.16 (d, ³J = 6.5 Hz, 3 H, CH₃-34^a), 1.17 (d, ³J = 6.4 Hz, 3 H, CH₃-40^a), 1.47 (s, 1.5 H, CH₃-43_A), 1.53 (s, 1.5 H, CH₃-43_B), 1.56-1.66 (m, 1 H, CH-22), 2.06-2.13 (m, 1 H, CH-27), 2.34 (*virt.* q, *J* = 7.3 Hz, 1 H, CH₂-20), 2.77 (s, 3 H, NCH₃), 2.95 (dd, ³J = 9.5, 7.8 Hz, 1 H, CH-36), 2.98 (d, ³J = 3.1 Hz, 1 H, CH-38), 3.08 (q, ³J = 6.3 Hz, 1 H, CH-39), 3.29 (dd, ³J = 9.5, 3.1, 1 H, CH-37), 3.32 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.32-3.35 (m, 1 H, CH-24), 3.53-3.56 (m, 1 H, CH-33), 3.55 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 3.57 (d, ³J = 7.8 Hz, 1 H, CH-35), 3.60-3.74 [m, 3 H, CH-21, N(CHH)₂], 3.79-3.83 [m, 2 H, N(CHH)₂], 3.90-3.98 (m, 1 H, CH-12), 4.09-4.16 (m, 1.5 H, CH-13_A, CH-23), 4.19-4.24 (m, 0.5 H, CH-13_B), 4.27-4.30 (m, 1.5 H, CH-26_A, CH-32), 4.33 (d, ³J = 3.3 Hz, 0.5 H, CH-26_B), 5.32-5.35 (m, 1 H, CH-28), 5.42-5.77 (m, 4 H, CH-8, CH-14, CH-19, CH-31), 5.85-6.15 (m, 7 H, CH-10, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-29, CH-30), 6.77-6.87 (m, 1 H, CH-9), 7.31-7.44 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.60-7.70 (m, 8 H, CH_{Ar}).

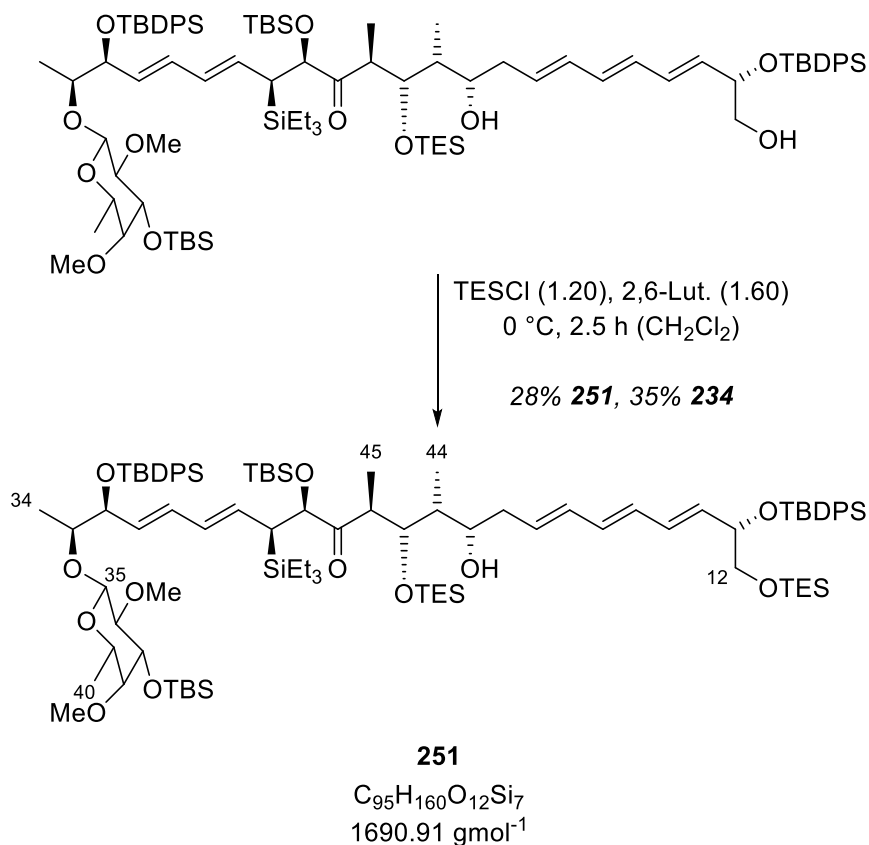
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = –4.6 [q, 2 C, 2 OSi(CH₃)], –4.4 [q, 2 C, 2 OSi(CH₃)], 4.0 [t, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 4.9 [t, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 6.9 [q, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 8.2 [q, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 10.8 (q, CH₃-44), 13.7 (q, 0.5 C, CH₃-43_A), 14.3 (q, CH₃-45), 14.4 (q, 0.5 C, CH₃-43_B), 15.5 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.3 [s, 2 C, 2 OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.4 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, 0.5 C, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.2 [q, 6 C, 2 OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 33.6 (t, 0.5 C, CH₂-20), 35.9 (t, 0.5 C, CH₂-20), 37.2 (d, CH-22^b), 38.5 (d, CH-27^b), 46.7 (2 C, CH-24, NCH₃), 60.9 (q, CH-36–OCH₃), 61.5 [t, N(CH₂)₂], 62.2 (q, CH-38–OCH₃), 65.3 (d, CH-23), 69.8 (d, CH-39), 71.2 (d, 0.5 C, CH-21), 71.8 (d, 0.5 C, CH-21), 74.2 (d, CH-32), 75.9 (d, 1.5 C, CH-13_A, CH-37), 76.6 (d, 0.5 C, CH-13_B), 77.4 (d, CH-33), 78.9 (d, 0.5 C, CH-12_A), 79.6 (d, 0.5 C, CH-12_B), 81.1 (d, CH-36), 81.1 (d, CH-26), 82.8 (d, CH-38), 102.8 (d, CH-35), 125.5 (d, CH-8), 127.5-127.9 (7 Signale, CH_{Ar}), 128.6 (d, CH-10^c), 128.7 (d, CH-31^c), 129.6-130.0 (5 Signale, CH-14, CH-15, CH_{Ar}), 131.0 (d, CH-14^d), 131.6 (d, CH-19^d), 131.7 (d, CH-29^d), 131.8 (d, CH-30^d), 132.1 (d, CH-10^e),

132.1 (d, CH-16^e), 132.2 (d, CH-17^e), 132.3 (d, CH-18^e), 132.8 (d, CH-28^e), 133.4 (s, C_{Ar}), 134.1 (s, C_{Ar}), 134.5 (s, C_{Ar}), 136.0-136.3 (5 Signale, CH_{Ar}), 138.2 (s, 0.5 C, C-11_A), 139.0 (s, 0.5 C, C-11_B), 140.0 (d, 0.5 C, CH-9_A), 140.1 (d, 0.5 C, CH-9_B), 167.2 [s, 2 C, B(OCO)], 216.1 (s, C-25).

^{abcde} Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₉₉H₁₅₈BNO₁₆Si₆

Int. 74%	[(M+NH ₄ ⁺)]	ber.: 1814.0628	gef.: 1814.0590
Int. 100%	[(M+NH ₄ ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1815.0661	gef.: 1815.0395
Int. 61%	[(M+NH ₄ ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1816.0695	gef.: 1816.0383.

Alkohol **251**

Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 48.0 mg Diol **234** (30.4 μmol , 1.00 Äq.) in 300 μL Dichlormethan wurde mit 6.1 μL Triethylsilylchlorid (5.5 mg, 36.5 μmol , 1.20 Äq.) und 5.7 μL 2,6-Lutidin (5.2 mg, 52.6 μmol , 1.60 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch für 2.5 Stunden bei 0 °C gerührt. Nach 2.5 Stunden wurden 4 mL Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben und die wässrige Phase mit $3 \times 15 \text{ mL}$ Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dekantiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (8 mL SiO_2 , $n\text{-Hexan/EA} = 1/0 \rightarrow 4/1$) aufgereinigt und 14.3 mg Silylether **251** (8.46 μmol , 28%) wurden als farbloses Harz erhalten. Außerdem wurden 16.8 mg Diol **234** (10.6 μmol , 35%) reisoliert.

DC: $R_f = 0.34$ ($n\text{-Hexan/EA} = 10/1$), [UV, KMnO_4 , CAM].

Spezifische Rotation: $[\alpha]_D^{20} = +28.6$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3519 (w, br.) (ν O–H), 3072 (w) 3050 (w) 3017 (w) (ν C_{Ar}–H), 2955 (vs) 2933 (vs) 2878 (vs) 2858 (s) (ν_{as,s} C_{sp3}–H), 1722 (m) (ν C=O), 1472 (m) (ν C=C), 1113 (vs) 1081 (vs) (ν C–O).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 0.04 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.06 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.07 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.10 [s, 3 H, OSi(CH₃)], 0.44 [q, ³J = 8.0 Hz, 6 H, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.59-0.65 [m, 12 H, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 0.84 [t, ³J = 8.0 Hz, 9 H, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 0.86-0.88 (m, 6 H, CH₃-44, CH₃-45), 0.89 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.90 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBS], 0.90-0.97 [m, 18 H, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 1.06 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.06 [s, 9 H, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 1.15-1.17 (m, 6 H, CH₃-34, CH₃-40), 1.61-1.71 (m, 1 H, CH-22), 2.07-2.11 (m, 1 H, CH-27), 2.30-2.37 (m, 2 H, CH₂-20), 2.94-2.98 (m, 2 H, CH-36, CH-38), 3.03-3.11 (m, 1 H, CH-39), 3.28-3.32 (m, 1 H, CH-37), 3.33 (s, 3 H, CH-36–OCH₃), 3.33-3.40 (m, 2 H, CHH-12, CH-24), 3.47-3.53 (m, 2 H, CHH-12, CH-33), 3.55 (s, 3 H, CH-38–OCH₃), 3.56-3.61 (m, 1 H, CH-21), 3.59 (d, ³J = 7.7 Hz, 1 H, CH-35), 4.19-4.23 (m, 2 H, CH-13, CH-23), 4.26-4.30 (m, 1 H, CH-32), 4.33 (d, ³J = 2.8 Hz, CH-26), 5.49-5.64 (m, 3 H, CH-14, CH-28, CH-31), 5.66-5.72 (m, 1 H, CH-19), 5.88 (dd, ³J = 14.9, 10.5 Hz, 1 H, CH-29), 5.99-6.17 (m, 5 H, CH-15, CH-16, CH-17, CH-18, CH-30), 7.30-7.42 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7.62-7.65 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7.67-7.71 (m, 4 H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = –4.6 [q, 2 C, 2 OSi(CH₃)], –4.4 [q, OSi(CH₃)], –4.2 [q, OSi(CH₃)], 3.5 [t, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 4.4 [t, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 5.4 [t, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 6.9 [q, CH₂-12–OSi(CH₂CH₃)₃], 7.0 [q, CH-23–OSi(CH₂CH₃)₃], 8.0 [q, CH-27–Si(CH₂CH₃)₃], 13.7 (q, CH₃-45), 14.4 (q, CH₃-44), 15.6 (q, CH₃-34), 16.6 (q, CH₃-40), 18.3 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 18.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBS], 19.4 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 19.5 [s, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 26.0 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 26.1 [q, OSiC(CH₃)₃-TBS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 27.2 [q, OSiC(CH₃)₃-TBDPS], 36.6 (2 C, CH-22, CH₂-20^a), 38.8 (d, CH-27^a), 44.4 (d, CH-24), 61.0 (q, CH-36–OCH₃), 62.2 (q, CH-38–OCH₃), 67.3 (t, CH₂-12), 69.8 (d, CH-39), 74.3 (d, 2 C, CH-21^b, CH-32), 74.5 (d, 2 C, CH-13, CH-23^b), 75.9 (d, CH-37), 77.2 (d, CH-33), 81.1 (d, 2 Signale, CH-26, CH-36), 82.8 (d, CH-38), 102.7 (d, CH-35), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.5 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.6 (d, CH_{Ar}), 127.8 (d, CH-31), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.6 (d, CH_{Ar}), 129.7 (d, 2 C, 2 CH_{Ar}), 129.7 (d, CH-16^c), 131.1 (d, CH-29^c), 131.3 (d, CH-15), 132.3 (d, 2 C, CH-28, CH-30), 133.0 (d, CH-17), 133.2 (d, CH-14^d), 133.9 (d, CH-18^d), 134.0 (d, CH-19^e), 134.1 (s, C_{Ar}^e), 134.4 (s, C_{Ar}),

134.4 (s, C_{Ar}), 134.6 (s, C_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.1 (d, CH_{Ar}), 136.2 (d, CH_{Ar}), 214.9 (s, C-25).

^{abcde} Signale vertauschbar.

HRMS (ESI): C₉₅H₁₆₀O₁₂Si₇

Int. 87%	[(M+NH ₄ ⁺)]	ber.: 1707.0633	gef.: 1707.0662
Int. 100%	[(M+NH ₄ ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1708.0666	gef.: 1708.0690
Int. 52%	[(M+NH ₄ ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1709.0700	gef.: 1709.0723
Int. 84%	[(M+Na ⁺)]	ber.: 1712.0187	gef.: 1712.0219
Int. 100%	[(M+Na ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1713.0220	gef.: 1713.0242
Int. 56%	[(M+Na ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1714.0254	gef.: 1714.0275
Int. 84%	[(M+K ⁺)]	ber.: 1727.9926	gef.: 1727.9959
Int. 100%	[(M+K ⁺ , ¹³ C)]	ber.: 1728.9960	gef.: 1728.9980
Int. 59%	[(M+K ⁺ , 2 ¹³ C)]	ber.: 1729.9993	gef.: 1729.9996.

III. Abkürzungsverzeichnis

$\alpha\alpha$ -tRNA	Aminoacyl-Transfer-RNA
Ac	Acetyl
Äq.	Äquivalente
AT	Acetyltransferase
ATR	<i>attenuated total reflection</i>
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
Bz	Benzoyl
Cat-Boran	Catecholboran
CBS	<i>Corey-Bakshi-Shibata</i>
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i>
CP	Acyl-Carrier-Protein
CRE	Carbapenem-resistente <i>Enterobacteriaceae</i>
Cy	Cyclohexyl
dba	Dibenzylidenaceton
DBPO	Dibenzoylperoxid
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DET	Diethyltartrat
DH	Dehydratase
DIBAL-H	Di- <i>iso</i> -butylaluminiumhydrid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMP	<i>Dess-Martin</i> -Periodinan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonucleinsäure
d.r.	Diastereomerenverhältnis
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphano)propan
E	Diethylether

<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
EF-Tu	Elongationsfaktor <i>temperature unstable</i>
ER	Enoylreduktase
ESBL	<i>Extended Spectrum Beta-Lactamase</i> -produzierende Stämme
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (lat.: und andere)
FAB-MS	<i>Fast Atom Bombardement Mass Spectrometry</i>
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
HFIP	Hexafluoro- <i>iso</i> -propanol
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
8-HQ	8-Hydroxychinolin
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
HWE	<i>Horner-Wadsworth-Emmons</i>
IBX	2-Iodoxybenzoesäure
Ipc	Diisopinocampheyl
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
FT-IR	Fourier Transform-Infrarotspektroskopie
Fu	2-Furyl
GDPNP	Guanylyliminodiphosphat
GTP	Guanosintriphosphat
KR	Ketoreduktase
KS	Ketosynthase
LM	Lösungsmittel
Me	Methyl
1-MeIm	1-Methylimidazol
MEM	2-Methoxyethoxymethyl
MIDA	<i>N</i> -Methyliminodiacetat
min	Minuten
MNBA	2-Methyl-6-nitrobenzoesäureanhydrid
MRSA	Methicillin- oder multiresistente <i>Staphylococcus aureus</i>
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>NHK</i>	<i>Nozaki-Hiyama-Kishi</i>
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid

NMR	Kernmagnetische Resonanz
ⁿ Pr	<i>n</i> -Propyl
P	Pentan
PCC	Pyridiniumchlorochromat(VI)
PG	Schutzgruppe
Ph	Phenyl
Piv	Pivaloyl
PKS	Polyketid-Synthasen
PMB	<i>para</i> -Methoxybenzyl
PT	1-Phenyltetrazol-5-yl
Py	Pyridin
ppm	<i>parts per million</i>
R _f	Retentionsfaktor
Rgzn.	Reagenzien
r.r.	Regioisomerenverhältnis
RT	Raumtemperatur
SAR	Struktur-Aktivitäts-Relation
SPhos	2-Dicyclohexylphosphano-2',6'-dimethoxybiphenyl
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TES	Triethylsilyl
Tf	Trifluormethylsulfonyl
TFFH	Tetramethylfluoroformamidiniumhexafluorophosphat
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyranyl
TIPS	Tri- <i>iso</i> -propylsilyl
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl
TMS	Trimethylsilyl
Ts	<i>para</i> -Toluolsulfonyl
UV	Ultraviolettes Licht
v. Chr.	vor Christus
VRE	Vancomycin-resistente Enterokokken
XPhos	2-Dicyclohexylphosphano-2',4',6'-tri- <i>iso</i> -propylbiphenyl

IV. Literaturverzeichnis

- [1] Euripides, *Herakles*, Oxford University Press, New York, **2001**.
- [2] N. N. Taleb, *Antifragilität*, Albrecht Knaus Verlag, München, **2013**.
- [3] a) C. Lum, L. W. Kennedy, A. Sherley, *J. Exp. Criminol.* **2006**, 2, 489-516; b) J.-P. Azam, V. Thelen, *J. Conflict Resolut.* **2010**, 54, 237-261.
- [4] A. M. Antonopoulos, *The Internet of Money, Vol. 1*, Merkle Bloom LLC, **2016**.
- [5] <http://census2012.sourceforge.net/paper.html> (09.07.2019).
- [6] a) B. Liang, H. Lu, *J. Contemp. Crim. Just.* **2010**, 26, 103-120; b) C. F. Maitland, H. F. Thomas, L.-M. N. Tchouakeu, *J. Inf. Technol.* **2012**, 27, 285-300.
- [7] a) P. Gai, S. Kapadia, *P. Roy. Soc. A Math. Phys.* **2010**, 466, 2401-2423; b) M. Elliott, B. Golub, M. O. Jackson, *Amer. Econ. Rev.* **2014**, 104, 3115-3153; c) D. Acemoglu, A. Ozdaglar, A. Tahbaz-Salehi, *Amer. Econ. Rev.* **2015**, 105, 564-608.
- [8] S. Nakamoto, *Bitcoin: A Peer-to-Peer Electronic Cash System*, <https://bitcoin.org/bitcoin.pdf>, **2008** (aufgerufen am 31.07.2019).
- [9] a) J. D. Watson, F. H. Crick, *Nature* **1953**, 171, 737-738; b) A. Danchin, P. M. Binder, S. Noria, *Genes Basel* **2011**, 2, 998-1016.
- [10] O. T. Avery, C. M. Macleod, M. McCarty, *J. Exp. Med.* **1944**, 79, 137-158.
- [11] B. F. Smets, T. Barkay, *Nat. Rev. Microbiol.* **2005**, 3, 675-678.
- [12] *The Judicious Use of Medically Important Antimicrobial Drugs in Food-Producing Animals*, US Department of Health and Human Services, Rockville, MD, **2012**.
- [13] Greenpeace, *Multiresistente Keime und Antibiotika in Gülle aus deutschen Schweineställen*, www.greenpeace.de/sites/www.greenpeace.de/files/publications/guelletest_2017-multiresistente_keime_und_antibiotika.pdf, **2017** (aufgerufen am 31.07.2019).
- [14] Greenpeace, *Antibiotika und (multi-)resistente Keime in der Tierhaltung*, https://www.greenpeace.de/sites/www.greenpeace.de/files/publications/antibiotika_und_multi-resistente_keime_in_der_tierhaltung.pdf, **2018** (aufgerufen am 31.07.2019).
- [15] a) *Nature* **2013**, 495, 141; b) M. McKenna, *Nature* **2013**, 499, 394-396.
- [16] A. Cassini, L. D. Högberg, D. Plachouras, A. Quattrocchi, A. Hoxha, G. S. Simonsen, M. Colomb-Cotinat, M. E. Kretzschmar, B. Devleesschauwer, M. Cecchini *et al.*, *Lancet Infect. Dis.* **2019**, 19, 56-66.
- [17] M. F. Chellat, L. Raguz, R. Riedl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 6600-6626.

- [18] S. J. Brickner, D. K. Hutchinson, M. R. Barbachyn, P. R. Manninen, D. A. Ulanowicz, S. A. Garmon, K. C. Grega, S. K. Hendges, D. S. Toops, C. W. Ford *et al.*, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 673-679.
- [19] J. M. McGuire, R. L. Bunch, R. C. Anderson, H. E. Boaz, E. H. Flynn, H. M. Powell, J. W. Smith, *Antibiot. Chemother.* **1952**, 281-283.
- [20] R. Leclercq, *Clin. Infect. Dis.* **2002**, *34*, 482-492.
- [21] M. J. LaMarche, J. A. Leeds, A. Amaral, J. T. Brewer, S. M. Bushell, G. Deng, J. M. Dewhurst, J. Ding, J. Dzink-Fox, G. Gamber *et al.*, *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 2376-2387.
- [22] a) E. Selva, G. Beretta, N. Montanini, G. S. Saddler, L. Gastaldo, P. Ferrari, R. Lorenzetti, P. Landini, F. Ripamonti, B. P. Goldstein *et al.*, *J. Antibiot.* **1991**, *44*, 693-701; b) O. Delgado, H. M. Müller, T. Bach, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2322-2339.
- [23] M. J. LaMarche, J. A. Leeds, K. Amaral, J. T. Brewer, S. M. Bushell, J. M. Dewhurst, J. Dzink-Fox, E. Gangl, J. Goldovitz, A. Jain *et al.*, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 8099-8109.
- [24] *Novartis Corporate Responsibility Performance Report*, Novartis, **2016**.
- [25] A. Parmeggiani, I. M. Krab, S. Okamura, R. C. Nielsen, J. Nyborg, P. Nissen, *Biochemistry* **2006**, *45*, 6846-6857.
- [26] M. Zief, R. Woodside, H. Schmitz, *Antibiot. Chemother.* **1957**, *7*, 384-386.
- [27] a) E. Akita, K. Maeda, H. Umezawa, *J. Antibiot.* **1963**, *16*, 147-151; b) J. L. Schwartz, M. A. X. Tishler, B. Arison, II, H. M. Shafer, S. Omura, *J. Antibiot.* **1976**, *29*, 236-241.
- [28] a) E. Akita, K. Maeda, H. Umezawa, *J. Antibiot.* **1964**, *17*, 37-38; b) E. Akita, K. Maeda, H. Umezawa, *J. Antibiot.* **1964**, *17*, 200-215.
- [29] a) H. Wolf, D. Assmann, E. Fischer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1978**, *75*, 5324-5328; b) D. Assmann, H. Wolf, *Arch. Microbiol.* **1979**, *120*, 297-299.
- [30] R. J. Smith, D. H. Williams, J. C. J. Barna, I. R. McDermott, K. Haegele, F. Piriou, J. Wagner, W. Higgins, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2849-2857.
- [31] N. D. Priestley, S. Groeger, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4951-4953.
- [32] P. H. Anborgh, S. Okamura, A. Parmeggiani, *Biochemistry* **2004**, *43*, 15550-15556.
- [33] a) N. M. Martucci, A. Lamberti, P. Arcari, M. Masullo, *Biochimie* **2012**, *94*, 503-509; b) S. Börding, T. Bach, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4901-4903.
- [34] S. C. Wenzel, R. Müller, *Industrielle Mikrobiologie*, Springer-Verlag, Berlin, **2013**, 166-169.
- [35] H. C. Gram, *Fortschr. Med.* **1884**, *2*, 185-189.
- [36] A. Parmeggiani, P. Nissen, *FEBS Lett.* **2006**, *580*, 4576-4581.
- [37] B. C. E. Sauerer, Doktorarbeit, Technische Universität München, **2011**.

- [38] C. Kammerer-Pentier, Post Doc-Bericht, Technische Universität München, **2012**.
- [39] S. Börding, Doktorarbeit, Technische Universität München, **2015**.
- [40] S. Wienhold, Masterarbeit, Technische Universität München, **2015**.
- [41] a) T. M. Neubauer, Diplomarbeit, Technische Universität München, **2009**; b) T. M. Neubauer, Doktorarbeit, Technische Universität München, **2013**.
- [42] T. Hampel, T. Neubauer, T. van Leeuwen, T. Bach, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10382-10392.
- [43] T. Judt, Doktorarbeit, Technische Universität München, **2016**.
- [44] a) J. Inanaga, K. Hirata, H. Saeki, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1989-1993; b) N. Miyaoura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437-3440; c) Y. Okude, S. Hirano, T. Hiyama, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3179-3181.
- [45] E. M. Woerly, J. Roy, M. D. Burke, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 484-491.
- [46] B. S. Bal, W. E. Childers, H. W. Pinnick, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2091-2096.
- [47] E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5551-5553.
- [48] a) Y. Yamaoka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5354-5356; b) J. Tan, M. Akakura, H. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7198-7202.
- [49] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318-1330.
- [50] S.-i. Kiyooka, M. A. Hena, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5511-5523.
- [51] Y. Uetake, T. Niwa, M. Nakada, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 6847-6850.
- [52] S. Perreault, T. Rovis, *Synthesis* **2013**, *45*, 719-728.
- [53] a) K. Nozaki, K. Wakamatsu, T. Nonaka, W. Tückmantel, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2007-2010; b) W. Adam, P. Klug, *Synthesis* **1994**, *1994*, 567-572; c) J.-F. Betzer, F. Delalogue, B. Muller, A. Pancrazi, J. Prunet, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7768-7780; d) N. D. Smith, J. Mancuso, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3257-3282; e) X. Zeng, F. Zeng, E. Negishi, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3245-3248; f) A. L. Moure, R. Gomez Arrayas, D. J. Cardenas, I. Alonso, J. C. Carretero, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7219-7222; g) K. J. Ralston, H. C. Ramstadius, R. C. Brewster, H. S. Niblock, A. N. Hulme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7086-7090; h) J. Wu, J. S. Panek, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9900-9918.
- [54] K. Miura, S. Okajima, T. Hondo, T. Nakagawa, T. Takahashi, A. Hosomi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11348-11357.
- [55] a) D. P. Stamos, A. G. Taylor, Y. Kishi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8647-8650; b) A. Zakarian, A. Batch, R. A. Holton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7822-7824; c) W. D.

- Paquette, R. E. Taylor, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 103-106; d) R. S. Coleman, M. C. Walczak, E. L. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16038-16039; e) H. Fuwa, M. Ebine, M. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9648-9650; f) M. Sidera, A. M. Costa, J. Vilarrasa, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4934-4937.
- [56] a) R. Villa, A. L. Mandel, B. D. Jones, J. J. La Clair, M. D. Burkart, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5396-5399; b) L. Wang, Y. Gao, J. Liu, C. Cai, Y. Du, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 2616-2620.
- [57] Y. Gao, F. Sato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 659-660.
- [58] a) F. Sato, H. Ishikawa, M. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 85-88; b) M. Lautens, A. H. Huboux, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3105-3108.
- [59] a) D. W. Hart, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 8115-8116; b) D. W. Hart, T. F. Blackburn, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 679-680.
- [60] R. D. Crouch, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 2383-2417.
- [61] B. O. Lindgren, T. Nilsson, S. Husebye, Ø. Mikalsen, K. Leander, C.-G. Swahn, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 888-890.
- [62] L. Fritz, unveröffentlichte Ergebnisse, Technische Universität München.
- [63] a) A. Hara, R. Morimoto, Y. Iwasaki, T. Saitoh, Y. Ishikawa, S. Nishiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9877-9880; b) B. M. Trost, D. J. Michaelis, S. Malhotra, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5274-5277.
- [64] J. Cornil, A. Guerinot, J. Cossy, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 4129-4142.
- [65] A. Gil, F. Albericio, M. Alvarez, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8420-8446.
- [66] R. S. Coleman, X. Lu, *Chem. Commun.* **2006**, 423-425.
- [67] a) M. Tortosa, N. A. Yakelis, W. R. Roush, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2722-2723; b) K. Sakaguchi, S. Katsumura, Y. Nishioka, Y. Yano, N. Kinashi, N. Oku, Y. Toriyama, T. Shinada, *Synlett* **2017**, *28*, 327-332.
- [68] Y. Jiang, R. J. Thomson, S. E. Schaus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16631-16635.
- [69] K. Wakamatsu, T. Nonaka, Y. Okuda, W. Tückmantel, K. Oshima, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4427-4436.
- [70] K. Takai, N. Shinomiya, H. Kaihara, N. Yoshida, T. Moriwake, K. Utimoto, *Synlett* **1995**, *1995*, 963-964.
- [71] M. Tortosa, N. A. Yakelis, W. R. Roush, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9657-9667.
- [72] M. Nagao, K. Asano, K. Umeda, H. Katayama, F. Ozawa, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10511-10514.
- [73] L. Otero, B. Vaz, R. Alvarez, A. R. de Lera, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5043-5045.

- [74] A. Fürstner, C. Nevado, M. Waser, M. Tremblay, C. Chevrier, F. Teply, C. Aissa, E. Moulin, O. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9150-9161.
- [75] E. W. Colvin, B. J. Hamill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 151-152.
- [76] I. Paterson, E. A. Anderson, S. M. Dalby, J. H. Lim, P. Maltas, O. Loiseleur, J. Genovino, C. Moessner, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5861-5872.
- [77] N. Furuichi, H. Hara, T. Osaki, M. Nakano, H. Mori, S. Katsumura, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7949-7959.
- [78] K. Takai, K. Nitta, K. Utimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7408-7410.
- [79] a) J. Staunton, K. J. Weissman, *Nat. Prod. Rep.* **2001**, *18*, 380-416; b) S. Omura, *Macrolide antibiotics chemistry, biology and practice*, Academic Press, Amsterdam, **2002**.
- [80] D. M. Knapp, E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6961-6963.
- [81] a) E. M. Woerly, A. H. Cherney, E. K. Davis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6941-6943; b) E. Occhiato, D. Scarpi, O. Avataneo, C. Prandi, P. Venturello, *Synthesis* **2012**, *44*, 3688-3692.
- [82] A. Cutignano, C. Avila, A. Domenech-Coll, G. d'Ippolito, G. Cimino, A. Fontana, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2963-2966.
- [83] G. Cai, Z. Zhou, W. Wu, B. Yao, S. Zhang, X. Li, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 8702-8706.
- [84] T. Shimizu, T. Satoh, K. Murakoshi, M. Sodeoka, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5573-5576.
- [85] J. Uenishi, J. M. Beau, R. W. Armstrong, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4756-4758.
- [86] T. Kinzel, Y. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14073-14075.
- [87] H. Fuwa, T. Suzuki, H. Kubo, T. Yamori, M. Sasaki, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2678-2688.
- [88] B. D. Robertson, S. E. Wengryniuk, D. M. Coltart, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5192-5195.
- [89] E. M. Carreira, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8106-8125.
- [90] E. Hohn, J. í. Paleček, J. Pietruszka, W. Frey, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 3765-3782.
- [91] J. R. Dunetz, L. D. Julian, J. S. Newcom, W. R. Roush, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16407-16416.
- [92] I. Paterson, A. D. Findlay, G. J. Florence, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2131-2134.
- [93] Y. Mori, K. Yaegashi, H. Furukawa, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6200-6209.
- [94] H. C. Kim, S. H. Kang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1827-1829.

- [95] A. S. Pilcher, P. DeShong, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5130-5134.
- [96] K. C. Nicolaou, F. Sarabia, M. R. V. Finlay, S. Ninkovic, N. P. King, D. Vourloumis, Y. He, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1971-1986.
- [97] A. Darwish, A. Lang, T. Kim, J. M. Chong, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 861-864.
- [98] J. E. Lynch, S. D. Zanatta, J. M. White, M. A. Rizzacasa, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 297-304.
- [99] a) J. Thiem, B. Meyer, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3067-3074; b) L. M. Lerner, *Carbohydr. Res.* **1993**, *241*, 291-294.
- [100] R. O. Hutchins, D. Hoke, J. Keogh, D. Koharski, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 3495-3498.
- [101] V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585-9595.
- [102] S. D. Zanatta, J. M. White, M. A. Rizzacasa, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1041-1044.
- [103] R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, S. L. Hazelwood, *Chem. Commun.* **2002**, 2608-2609.
- [104] P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741-2770.
- [105] M. Kranenburg, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 155-157.
- [106] J. Sherwood, J. H. Clark, I. J. S. Fairlamb, J. M. Slattery, *Green Chem.* **2019**, *21*, 2164-2213.
- [107] T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, T. Hatajima, Y. Kamiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4392-4398.
- [108] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Ed., Springer Spektrum, **2004**.
- [109] a) N. A. Van Draanen, S. Arseniyadis, M. T. Crimmins, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2499-2506; b) M. Galobardes, M. Gascón, M. Mena, P. Romea, F. Urpí, J. Vilarrasa, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2599-2602; c) J. S. Crossman, M. V. Perkins, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 117-124.
- [110] a) H. C. Brown, R. K. Dhar, R. K. Bakshi, P. K. Pandiarajan, B. Singaram, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3441-3442; b) I. Paterson, G. J. Florence, K. Gerlach, J. P. Scott, N. Sereinig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9535-9544.
- [111] a) D. A. Evans, M. G. Yang, M. J. Dart, J. L. Duffy, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1957-1960; b) I. Paterson, D. Y. Chen, M. J. Coster, J. L. Acena, J. Bach, D. J. Wallace, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 2431-2440.

- [112] a) C. J. Sinz, S. D. Rychnovsky, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 6561-6576; b) I. Paterson, M. J. Coster, D. Y. Chen, R. M. Oballa, D. J. Wallace, R. D. Norcross, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 2399-2409.
- [113] H. C. Brown, J. Chandrasekharan, P. V. Ramachandran, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1539-1546.
- [114] H. C. Brown, U. S. Racherla, Y. Liao, V. V. Khanna, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6608-6614.
- [115] D. E. Ward, D. Kundu, M. Biniiaz, S. Jana, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6868-6894.
- [116] a) S. D. Rychnovsky, D. J. Skalitzky, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 945-948; b) T. Lister, M. V. Perkins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2560-2564.
- [117] a) A. Parenty, X. Moreau, J. M. Campagne, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 911-939; b) A. Parenty, X. Moreau, G. Niel, J. M. Campagne, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, PR1-40.
- [118] S. Fuse, K. Okada, Y. Iijima, A. Munakata, K. Machida, T. Takahashi, M. Takagi, K. Shin-ya, T. Doi, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3825-3833.
- [119] E. J. Corey, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5614-5616.
- [120] K. Takai, T. Hanadate, M. Abe, Y. Ono, T. Yamada, S. Kuwahara, H. Kiyota, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 7066-7072.
- [121] a) L. A. Carpino, A. El-Faham, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5401-5402; b) A. El-Faham, F. Albericio, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6557-6602; c) T. Scattolin, K. Deckers, F. Schoenebeck, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5740-5743.
- [122] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [123] Q. Yang, J. T. Njardarson, C. Draghici, F. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8648-8651.
- [124] S. E. Denmark, K. L. Habermas, G. A. Hite, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 168-194.
- [125] D. P. Walker, P. A. Grieco, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9891-9892.
- [126] Y. Wu, X. Shen, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 4359-4363.
- [127] C. Palomo, M. Oiarbide, A. Landa, A. Esnal, A. Linden, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4180-4186.
- [128] G. Venkateswar Reddy, R. Sateesh Chandra Kumar, K. Suresh Babu, J. Madhusudana Rao, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4117-4120.
- [129] T. Borg, P. Tuzina, P. Somfai, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8070-8075.
- [130] R. Tsutsumi, T. Kuranaga, J. L. C. Wright, D. G. Baden, E. Ito, M. Satake, K. Tachibana, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6775-6782.

- [131] M. J. Mitton-Fry, A. J. Cullen, T. Sammakia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1066-1070.
- [132] R. D. Pullin, A. H. Rathi, E. Y. Melikhova, C. Winter, A. L. Thompson, T. J. Donohoe, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5492-5495.
- [133] D. Yanchun, Y. Linchuan, L. Xiaofei, D. Qiao, Z. Guojian, L. Hongqing, *1,3-dimethyl-7-substituted quinazoline-2,4-dione fluorine-containing amide compound and synthesizing method and application thereof*, CN 106632282 A, **2017**.
- [134] C. R. Schmid, J. D. Bryant, M. Dowlatzedah, J. L. Phillips, D. E. Prather, R. D. Schantz, N. L. Sear, C. S. Vianco, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4056-4058.
- [135] K. Okumura, K. Okazaki, K. Takeda, E. Yoshii, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2233-2236.
- [136] S. Li, R. Xu, D. Bai, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3463-3466.
- [137] T. M. Neubauer, C. Kammerer-Pentier, T. Bach, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11629-11631.
- [138] D. C. Chauret, J. M. Chong, Q. Ye, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 3601-3614.
- [139] N. Rahn, M. Kalesse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 597-599.
- [140] W. Yu, Y. Zhang, Z. Jin, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1447-1450.