

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Allgemeines

#### 3.1.1 Präparative Methoden

##### 3.1.1.1 Arbeiten unter Schutzgas

Alle metallorganischen Umsetzungen und sämtliche Reaktionen unter Luft- und / oder Feuchtigkeitsausschluß werden in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Die benötigten Glasapparaturen werden im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und im Strom trockenen Argons der Fa. Linde belüftet. Lösungsmittel und Reagentien werden gegebenenfalls durch Injektionsspritzen in die Apparaturen eingebracht. Sofern nicht anders angegeben, werden alle Reaktionsansätze magnetisch gerührt.

##### 3.1.1.2 Chemikalien und Lösungsmittel

Die Chemikalien werden von den Firmen Acros, Aldrich, Avocado, Fluka, Lancaster, Merck, Sigma und insbesondere durch großzügige Spenden von der Firma Schering bezogen. Molsieb, Zinkchlorid und Kalium-*t*-butylat werden im Hochvakuum bei 200°C ausgeheizt und unter Argon aufbewahrt. Bei Verwendung absoluter Amine (Triethylamin, Diisopropylamin, Hünig-Base etc.) werden diese über Calciumhydrid getrocknet und abdestilliert. Sonstige Reagentien werden in der Regel vor Gebrauch destilliert.

Die für die Reaktionen und Reinigungen benötigten Lösungsmittel werden bei Bedarf nach Routinevorschriften gereinigt, getrocknet und destilliert.

Acetonitril wird über Phosphorpentoxid unter Rückfluß gekocht und von Kaliumcarbonat abdestilliert.

Chloroform wird über einer mit basischem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 1 beschickte Säule getrocknet und destilliert.

Diethylether wird über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, über Natrium mit Benzophenon als Indikator unter Rückfluß gekocht und abdestilliert.

Essigsäureethylester wird über Phosphorpentoxid unter Rückfluß gekocht und abdestilliert.

Methylenchlorid wird über einer mit basischem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 1 beschickte Säule getrocknet, über Calciumhydrid unter Rückfluß gekocht und abdestilliert.

Tetrahydrofuran wird über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, über Natrium mit Benzophenon als Indikator unter Rückfluß gekocht und abdestilliert.

Toluol wird über Natrium unter Rückfluß gekocht und abdestilliert.

### 3.1.1.3 Chromatographie

Der Reaktionsfortschritt wird mittels analytischer Dünnschichtchromatographie verfolgt. Dazu werden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien der Fa. Merck mit UV-Indikator verwendet. Als Laufmittel werden meist Lösungsmittelgemische aus *n*-Hexan, Essigsäureethylester und Methanol benutzt. Neben der UV-Auslöschung wird mit folgenden Sprühreagentien gearbeitet: Ninhydrin-Reagenz: 200 mg Ninhydrin in 100 ml Ethanol (Entwicklung im Heißluftstrom)

KMnO<sub>4</sub>-Reagenz: 0.05%ige wässrige Lösung von KMnO<sub>4</sub>

Anisaldehyd-Reagenz: 1 ml Anisaldehyd und 2 ml konz. Schwefelsäure in 100 ml Eisessig (Entwicklung im Heißluftstrom)

Schlittlers-Reagenz: 3 ml wässrige 10%ige H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lösung, 97 ml Wasser und 100 ml wässrige 6%ige Kaliumiodid-Lösung

Bromkresolgrün-Reagenz: 40 mg Bromkresolgrün, 100 ml Ethanol und 0.1 m Natronlauge bis zur Blaufärbung der Lösung

Cer-Reagenz: 2 g Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 5 g Phosphormolybdänsäure und 16 ml konz. Schwefelsäure, mit Wasser auf 200 ml auffüllen (Entwicklung im Heißluftstrom)

Die präparative Säulenchromatographie wird über Kieselgel 60 der Fa. Merck durchgeführt. Als Laufmittel werden meist Gemische aus *n*-Hexan und Essigsäureethylester verwendet.

Die analytische und präparative HPLC wird durchgeführt auf Geräten der Firmen Knauer (Modulsystem aus Pumpe, Säule, IR- und UV-Detektor und Schreiber), Waters-Millipore (Injektionssystem U6K9) und Milton-Roy (Integrator CI-10). Für die analytische HPLC wird eine Knauer-Säule (4x 125 mm) gepackt mit 5 µm Nucleosil 50 und für die präparative HPLC eine Knauer-Säule (32x 250 mm oder 65x 300 mm) gepackt mit 7 µm Nucleosil 50 verwendet. Als Eluens werden Lösungsmittelgemische aus *n*-Hexan, Essigsäureethylester und Isopropanol verwendet.

## 3.1.2 Analytik

### 3.1.2.1 NMR-Spektroskopie

Alle <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren werden in Lösung unter Verwendung von Tetramethylsilan bzw. Deuteriochloroform als internen Standard an den Geräten AM 270, AC 250 und AMX 500 der Fa. Bruker vermessen.

Die Auswertung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erfolgt nach 1. Ordnung; für die Multiplizitäten der Spin-Spin-Kopplungen werden folgende Kürzel verwendet: s = Singulett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, t = Triplett, dt = Doppeltriplett, q = Quartett, m = Multipllett, b = breit. In einigen Fällen wird die Zuordnung der Protonen mit Hilfe eines <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-COSY vorgenommen. Die Konfiguration der Doppelbindungen wird durch Messung von NOE-Differenzspektren bestimmt.

Alle <sup>13</sup>C-NMR-Spektren werden <sup>1</sup>H-Breitband-entkoppelt. Als Fehlerbreite für die chemische Verschiebung bzw. für die Kopplungskonstanten müssen 0.02 ppm bzw. 0.5 Hz berücksichtigt werden.

### 3.1.2.2 Massenspektroskopie

Die massenspektroskopischen Untersuchungen werden mit Geräten der Fa. Varian (MAT 711 bzw. MAT 112 S) durchgeführt. Angegeben sind Elektronenanregungsenergie, Art der Ionisation (Elektronenstoßionisation = EI, Fast Atom Bombardement = FAB) und die Temperatur der Ionenquelle. Den Werten der physikalischen Massen-Ladungsverhältnisse der Molekül- und Fragmentkationen bzw. der Radikalkationen folgt in Klammern die relative Intensität (%). Hochauflösende Massenspektren werden von den Molpeaks (M) bzw. charakteristischen Fragmenten angefertigt und in einem computergestützten Verfahren mit den entsprechenden Summenformeln verglichen.

### 3.1.2.3 IR-Spektroskopie

Alle Infrarotspektren werden an einem FT-IR-Interferometer-System 5 SXC (Nicolet) der Fa. Perkin-Elmer in KBr-Presslingen oder als Film auf solchen gemessen. Die Angabe der Schwingungsbanden erfolgt nach fallender Wellenzahl  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Die Banden werden mit s = stark, m = mittel, w = schwach und b = breit gekennzeichnet.

### 3.1.2.4 Elementaranalysen

Sämtliche Elementaranalysen werden mit einem Perkin-Elmer 240 Elementar Analyser angefertigt. Aufgrund der hohen Viskosität mancher Öle sind Abweichungen von den theoretischen Werten möglich.

### 3.1.2.5 Polarimetrie

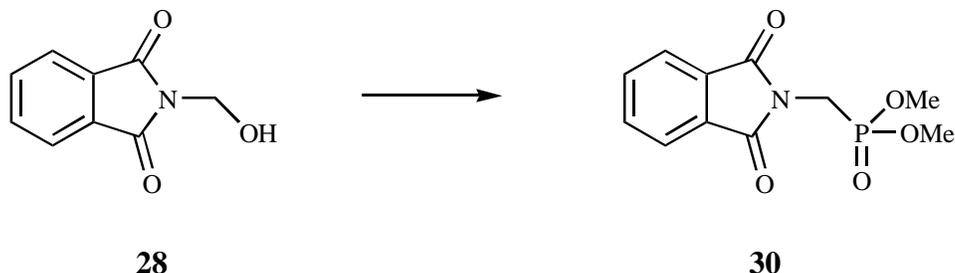
Alle spezifischen Drehwerte werden bei Raumtemperatur auf einem Gerät der Fa. Perkin-Elmer (Typ P241) im monochromatischen Licht der Natrium-D-Linie ( $\gamma = 589.3$  nm) aufgenommen. Die Probenlösungen werden durch Einwaage von 20-50 mg Substanz auf 1 bzw. 2 ml Lösungsmittel hergestellt und in einer Küvette der Schichtdicke  $d = 1$  dm gemessen.

### 3.1.2.6 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte werden mit dem Gerät SMP 20 der Fa. Büchi gemessen und sind unkorrigiert angegeben.

## 3.2 Synthese der Reagentien

### 3.2.1 Dimethylphthalimidomethylphosphonat (**30**)



50.0 g N-Hydroxymethylphthalimid (**28**, 282 mmol) werden in 150 ml Toluol suspendiert und vorsichtig mit 30.6 g Phosphortribromid versetzt. Man rückfließt 2 h, saugt anschließend vom Niederschlag ab, engt die Mutterlauge im Vakuum ein und läßt im Kühlschrank auskristallisieren. Nach Abfiltrieren der Kristalle wird die Mutterlauge erneut eingeeengt und in den Kühlschrank gestellt. Es wird erneut abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält insgesamt 55.9 g N-Brommethylphthalimid **29** (233 mmol  $\cong$  83%). Dieses wird in 95 ml Xylol gelöst und unter Argon vorsichtig mit 31.8 g Trimethylphosphit versetzt. Es wird vorsichtig bis zur einsetzenden Gasentwicklung erwärmt, ehe man 5 h rückfließt. Im Vakuum wird das Volumen auf die Hälfte eingeeengt und der Rückstand in den Kühlschrank gestellt. Die Kristalle werden abgesaugt und mit Toluol umkristallisiert. Man erhält 35.4 g elfenbeinfarbiges Produkt **30** (132 mmol  $\cong$  57%).

N-Brommethylphthalimid **29**:

**Smp.:** 151-153°C (Lit.: 150-151°C)

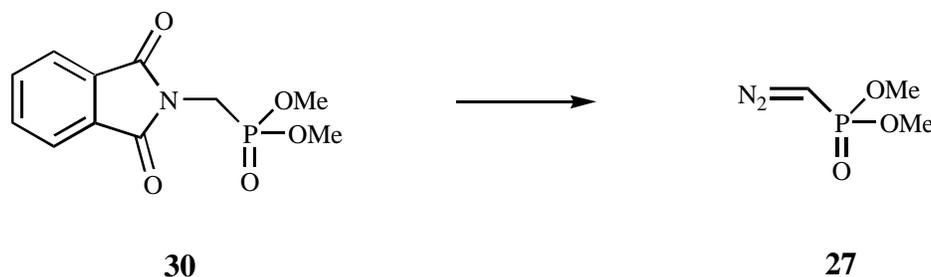
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 5.48 (s, 2H; N-CH<sub>2</sub>), 7.80, 7.94 (2x m, 4H; Phth-CH) ppm.

Dimethylphthalimidomethylphosphonat (**30**):

**Smp.:** 114-116°C (Lit.: 117-119°C)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 3.82 (d, J = 11.9 Hz, 6H; O-CH<sub>3</sub>), 4.12 (d, J = 10.8 Hz, 2H; N-CH<sub>2</sub>), 7.74, 7.87 (2x m, 4H; Phth-CH) ppm.

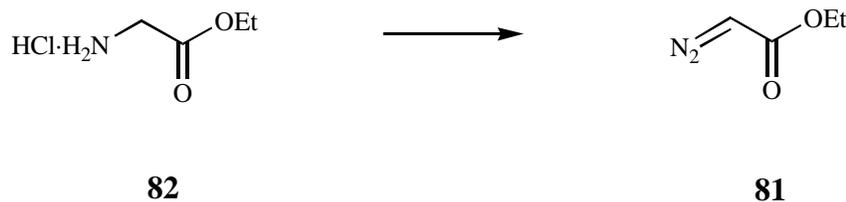
### 3.2.2 Diazomethylphosphonsäuredimethylester (27)



14.6 g Dimethylphthalimidomethylphosphonat (**30**, 54.3 mmol) werden in 108.6 ml Methanol gelöst und bei Raumtemperatur mit 2.2 ml 80%ige Hydrazin-Hydrat-Lösung versetzt. Nach 45 h werden 5.4 ml Essigsäure hinzugegeben, und es wird vom Niederschlag abgesaugt. Aus dem Filtrat wird im Vakuum das Solvens entfernt, worauf der Rückstand in 13.6 ml Essigsäure gelöst wird. Unter Eiskühlung tropft man 5.9 g Natriumnitrit in 13.6 ml Wasser hinzu. Anschließend wird vorsichtig mit 14.4 g Natriumcarbonat basisch gestellt. Man verdünnt mit 54.3 ml Eiswasser und extrahiert dreimal mit Methylenchlorid. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird abgesaugt und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 6.1 g Diazophosphonat **27** (40.7 mmol  $\cong$  75%), welches ohne weitere Reinigung umgesetzt wird.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 2.12$  (s, 1H; N-CH), 3.41–3.87 (m, 6H; O-CH<sub>3</sub>) ppm.

### 3.2.3 Diazoessigsäureethylester (81)



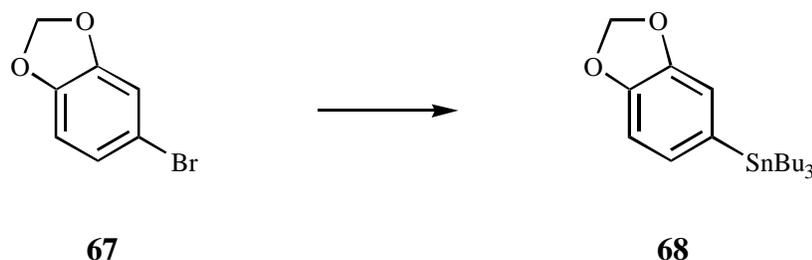
Zu einer Lösung von 0.25 g Natriumacetat in 100 ml Wasser werden 50.0 g Glycineethylester-Hydrochlorid (**82**, 0.36 mol) und 37.5 g Natriumnitrit gegeben. Zu der klaren Lösung gibt man 0.25 ml 10%ige Schwefelsäure und 25 ml Diethylether und läßt 15 min reagieren. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase erneut mit 0.25 ml 10%ige Schwefelsäure und 25 ml Diethylether versetzt. Es wird 15 min gerührt, ehe die Phasen wieder getrennt werden. Dieses wird solange wiederholt, bis bei der Zugabe von Schwefelsäure braune Dämpfe entstehen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Es wird vom Feststoff abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohöl wird durch Destillation im Vakuum gereinigt (bei Überhitzung, Säure- oder Schwermetallspuren besteht Explosionsgefahr). Man erhält 23.8 g Diazoessigsäureethylester (**81**, 0.21 mol  $\cong$  58%).

**Sdp.:** 55°C / 33 mbar

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz): δ = 1.26 (t, J = 7.0 Hz, 3H; Et-CH<sub>3</sub>), 4.22 (q, J = 7.0 Hz, 2H; Et-CH<sub>2</sub>), 4.78 (s, 1H; H-2) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz): δ = 14.25 (Et-CH<sub>3</sub>), 46.00 (C-2), 60.68 (Et-CH<sub>2</sub>), 166.70 (C-1) ppm.

### 3.2.4 1,2-Methyldioxyphenyltributylstannan (**68**)



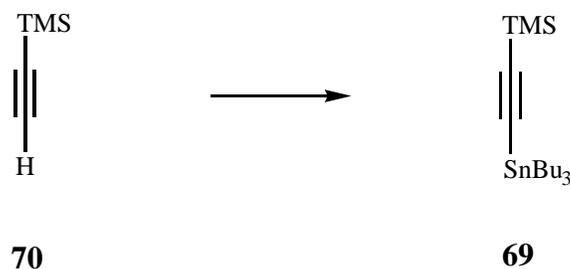
Zu einer Lösung von 10.0 g 4-Brom-1,2-methyldioxybenzol (**67**, 49.8 mmol) in 100 ml abs. THF werden unter Argon bei  $-78^{\circ}\text{C}$  34.2 ml *n*-BuLi-Lösung (1.1 eq.; 1.6 m in *n*-Hexan) getropft. Nach 1 h werden 22.3 ml Tributylstannylchlorid (1.5 eq.) hinzugegeben. Man läßt 2 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  reagieren und gibt anschließend auf 100 ml ges. Ammoniumchlorid-Lösung. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird vom Feststoff abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt. Das Rohöl wird durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Man erhält 16.8 g Piperonylstannan **68** (40.9 mmol  $\cong$  82%).

**Sdp.:** 120–140°C / 0.02 mbar

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz): δ = 0.92 (t, J = 7.0 Hz, 9H; Bu-CH<sub>3</sub>), 1.06, 1.40, 1.56 (3x m, 18H; Bu-CH<sub>2</sub>), 5.96 (s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.86–7.08 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz): δ = 9.73 (3C; Bu-CH<sub>2</sub>), 13.65 (3C; Bu-CH<sub>3</sub>), 27.35, 29.04 (6C; Bu-CH<sub>2</sub>), 100.17 (Pip-CH<sub>2</sub>), 108.84, 115.52, 129.56 (3C; Pip-CH), 133.90, 147.42, 147.59 (3C; Pip-C) ppm.

### 3.2.5 Tributyltrimethylsilylethinylstannan (**69**)



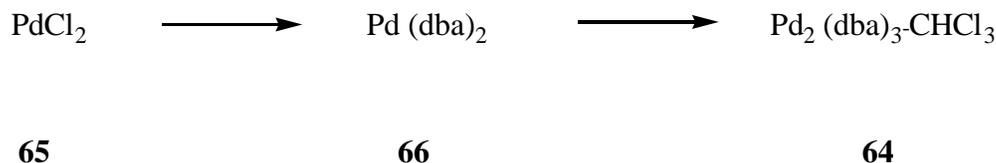
Zu einer Lösung von 1.64 g Trimethylsilylacetylen (**70**, 16.7 mmol) in 33.4 ml abs. THF werden unter Argon bei  $-78^\circ\text{C}$  11.5 ml *n*-BuLi-Lösung (1.1 eq.; 1.6 m in *n*-Hexan) getropft. Nach 1 h werden 4.95 ml Tributylstannylchlorid (1.1 eq.) hinzugegeben. Man läßt 2 h bei  $-78^\circ\text{C}$  reagieren und gibt anschließend auf 30 ml ges. Ammoniumchlorid-Lösung. Die wässrige Phase wird dreimal mit 100 ml Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wird vom Feststoff abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt. Das Rohöl wird durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum gereinigt. Man erhält 6.3 g Alkinylstannan **69** (16.3 mmol  $\cong$  98%).

**Sdp.:** 60–70°C / 0.05 mbar (Lit.: 89°C / 0.36 mbar)

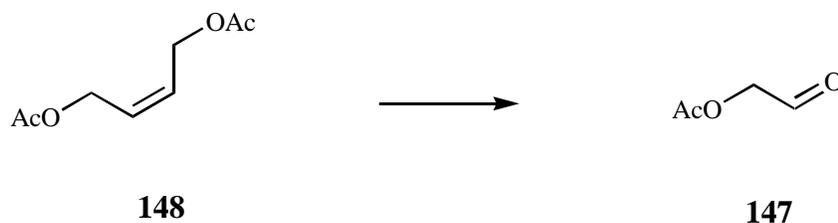
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 0.22$  (s, 9H; Si-CH<sub>3</sub>), 0.80–1.08, 1.36, 1.60 (3x m, 27H; Bu-CH<sub>2</sub>, Bu-CH<sub>3</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 0.22$  (3C; Si-CH<sub>3</sub>), 8.73, 11.08 (6C; Bu-CH<sub>2</sub>), 13.61 (3C; Bu-CH<sub>3</sub>), 14.45 (3C; Bu-CH<sub>2</sub>), 113.07, 118.77 (2C; Alkin-C) ppm.

### 3.2.6 Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium-Chloroform (**64**)

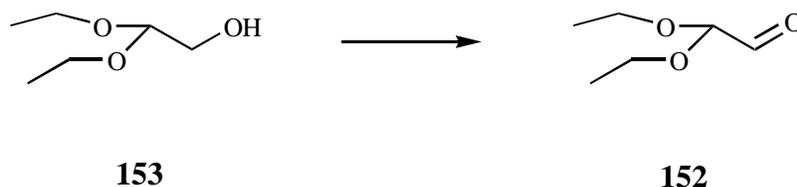


4.6 g Dibenzylidenaceton und 3.7 g Natriumacetat werden in 150 ml Methanol gelöst und auf  $50^\circ\text{C}$  erhitzt. Es wird 1.0 g Palladiumdichlorid (**65**, 5.64 mmol) hinzugegeben und 4 h bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser und Aceton gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Dieser wird bei  $50^\circ\text{C}$  in 120 ml Chloroform gelöst. Nach 5 min wird vom ungelösten Bis-(dibenzylidenaceton)-Palladium (**66**) abgesaugt, welches in weiteren Ansätzen erneut eingesetzt wird. Aus dem Filtrat erhält man durch Zugabe von 170 ml Diethylether violette Nadeln, welche abfiltriert und zweimal mit 10 ml Diethylether gewaschen werden. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man 1.8 g Palladium-dibenzylidenaceton-Chloroform (**64**, 1.74 mmol  $\cong$  62%).

3.2.7 2-Acetoxyacetaldehyd (**147**)

3.0 g Z-1,4-Diacetoxy-2-buten (**148**, 17.4 mmol) werden in 26.2 ml Wasser gelöst und mit 8.2 g Natriumperiodat und 8.3 ml Osmiumtetroxid-Lösung (0.042 m in *t*-Butanol, 2 mol%) versetzt. Nach 4 h wird vom Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird dreimal mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und mit 34.8 ml kaltem Aceton versetzt. Erneut wird vom Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum bei 30°C entfernt (mit Argon belüften). Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird vom Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum bei 30°C entfernt. Man erhält 2.89 g 2-Acetoxyacetaldehyd (**147**, 28.3 mmol  $\cong$  81%), welcher ohne weitere Reinigung umgesetzt wird.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 2.20$  (s, 3H; Ac- $\text{CH}_3$ ), 4.67 (s, 2H; H-2), 9.60 (s, 1H; H-1) ppm.

3.2.8 2,2-Diethoxyacetaldehyd (**152**)

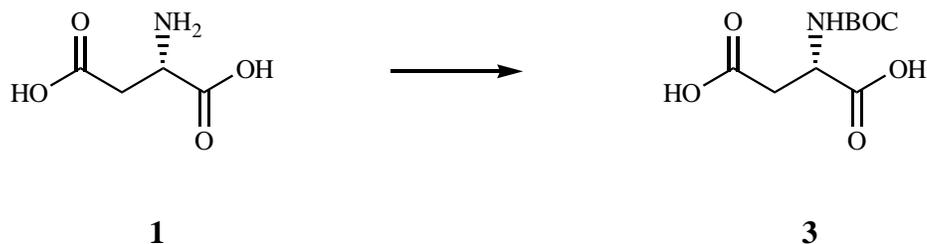
Zu einer Lösung von 1.37 ml Oxalylchlorid (2.1 eq.) in 14.9 ml Methylenchlorid werden unter Argon bei  $-65^\circ\text{C}$  1.59 ml Dimethylsulfoxid (3 eq.) in 7.5 ml Methylenchlorid getropft. Nach 30 min gibt man 1.0 g Glykolaldehyddiethylacetal (**153**, 7.45 mmol) in 14.9 ml Methylenchlorid hinzu und läßt 1 h bei  $-65^\circ\text{C}$  reagieren. Anschließend werden 5.2 ml Triethylamin (5.0 eq.) zuge tropft. Nach 15 min läßt man 2 h auf  $0^\circ\text{C}$  auftauend reagieren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei  $30^\circ\text{C}$  entfernt (mit Argon belüften) und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Anschließend wird von den ungelösten Salzen abfiltriert und das Lösungsmittel erneut im Vakuum bei  $30^\circ\text{C}$  entfernt. Man erhält 1.33 g Diethoxyacetaldehyd (**152**, 10.06 mmol  $\cong$  68%), welcher ohne weitere Reinigung umgesetzt wird.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 270 MHz):  $\delta = 1.23$  (m, 6H; Et- $\text{CH}_3$ ), 3.66 (m, 4H; Et- $\text{CH}_2$ ), 4.57 (s, 1H; H-2), 9.47 (s, 1H; H-1) ppm.

### 3.3 Synthesen zum Aufbau der Seitenkette

#### 3.3.1 Asparaginsäuresysteme

##### 3.3.1.1 (2*S*)-*N*-*t*-Butyloxycarbonylasparaginsäure (3)



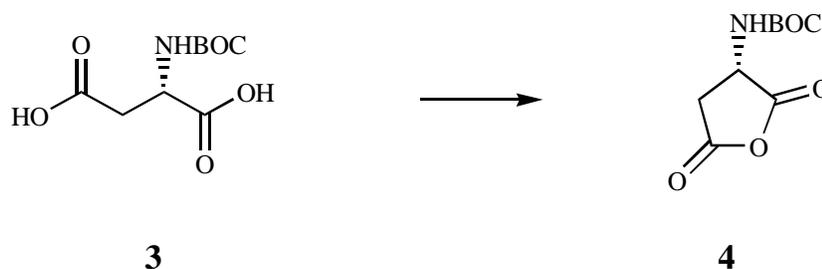
Eine Lösung von 9.8 g Di-*t*-butyldicarbonat in 28 ml Dioxan wird bei 0°C zu 5.0 g *L*-Asparaginsäure (**1**, 37.6 mmol) in 115 ml 1 m Natronlauge getropft. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur kommend reagieren. Nachdem das Volumen im Vakuum auf die Hälfte eingeeengt wurde, stellt man mit 1 m Kaliumhydrogensulfat-Lösung den pH-Wert auf 2-3 ein. Nach Extrahieren mit EE und Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wird abgesaugt. Man entfernt das Solvens im Vakuum und erhält 8.4 g Produkt **3** (30.0 mmol  $\cong$  96%).

<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO; 250 MHz):  $\delta$  = 1.38 (s, 9H; BOC-CH<sub>3</sub>), 2.45–2.76 (m, 2H; H-3), 4.22 (m, 1H; H-2), 6.99 (d, J = 10.0 Hz, 1H; -NH), 12.25–12.65 (bs, 2H; -COOH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR, DEPT (d<sub>6</sub>-DMSO; 63 MHz):  $\delta$  = 28.17 (3C; BOC-CH<sub>3</sub>), 36.13 (C-3), 50.10 (C-2), 78.18 (BOC-C), 155.20 (BOC-CO), 171.82, 172.95 (2C; C-1, C-4) ppm.

MS (80 eV, FAB neg.): m/e = 465 (4.7), 233 (12.9), 232 (100), 158 (97.1), 132 (8.5), 115 (35.3), 114 (23.1), 73 (8.0), 42 (11.3).

##### 3.3.1.2 (2*S*)-*N*-*t*-Butyloxycarbonylasparaginsäureanhydrid (4)



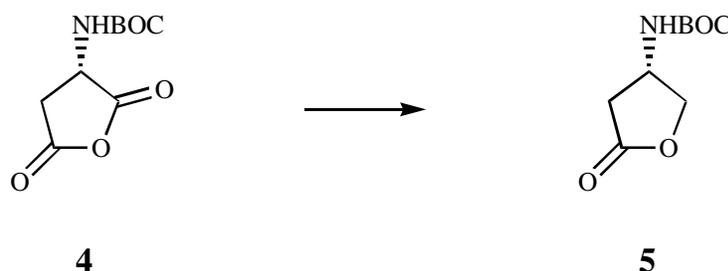
6.2 g *L*-BOC-Asparaginsäure (**3**, 26.7 mmol) werden bei Raumtemperatur mit 21.2 ml Acetanhydrid versetzt. Man läßt über Nacht reagieren und fügt dann Diethylether / *n*-Hexan (1:1)

zum Auskristallisieren hinzu. Die Kristalle werden abgesaugt und mit Diethylether gewaschen. Die Mutterlauge wird im Vakuum eingeeengt und erneut mit Diethylether / *n*-Hexan (1:1) versetzt. Nach Absaugen der Kristalle und Trocknen im Vakuum erhält man insgesamt 3.2 g Anhydrid **4** (14.9 mmol  $\cong$  56%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.42 (s, 9H; BOC- $\text{CH}_3$ ), 2.92 (dd,  $J_1$  = 6.3 Hz,  $J_2$  = 20.0 Hz, 1H;  $\text{H}_A$ -3), 3.20 (m, 1H;  $\text{H}_B$ -3), 4.54 (m, 1H; H-2), 7.49 (bd,  $J$  = 7.5 Hz, 1H; -NH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 28.63 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 37.13, 37.30 (C-3), 51.35, 51.46 (C-2), 80.79 (BOC-C), 157.64 (BOC-CO), 173.41, 173.88 (2C; C-1, C-4) ppm.

### 3.3.1.3 (3*S*)-3-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylamido)- $\gamma$ -butyrolacton (**5**)



Zu einer Suspension von 0.19 g Natriumborhydrid (2.2 eq.) in 18.6 ml abs. THF werden bei 0°C unter Argon 2.0 g BOC-Asparaginsäureanhydrid **4** (9.29 mmol) in 18.6 ml abs. THF getropft. Man läßt 4 h auf Raumtemperatur kommend reagieren. Anschließend wird der pH-Wert mit 25%iger Salzsäure vorsichtig auf 2-3 eingestellt. Das Volumen wird am Rotationsverdampfer bis auf ein Viertel eingeeengt und danach achtmal mit 30 ml Diethylether extrahiert. Aus den vereinigten organischen Phasen wird das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Toluol aufgenommen und mit *p*-Toluolsulfonsäure versetzt, bis ein pH-Wert von 2.5 eingestellt ist. Es wird 4 h an einem Wasserabscheider rückflusiert. Anschließend läßt man langsam abkühlen und entfernt das Solvens im Vakuum. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (2:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 1.3 g BOC-Butyrolacton **5** (6.46 mmol  $\cong$  70%) in Form eines elfenbeinfarbenen Feststoffs.

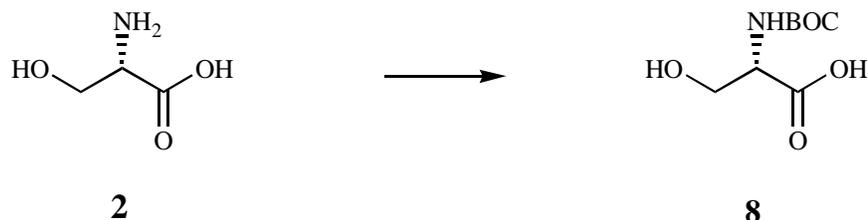
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.45 (s, 9H; BOC- $\text{CH}_3$ ), 2.49 (dd,  $J_1$  = 3.8 Hz,  $J_2$  = 17.5 Hz, 1H;  $\text{H}_A$ -2), 2.87 (dd,  $J_1$  = 7.5 Hz,  $J_2$  = 17.5 Hz, 1H;  $\text{H}_B$ -2), 4.24 (m, 1H; H-3), 4.51 (m, 2H; H-4), 5.27 (bs, 1H; -NH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 28.18 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 34.73 (C-2), 47.51 (C-3), 73.65 (C-4), 80.21 (BOC-C), 155.09 (BOC-CO), 175.47 (C-1) ppm.

**IR** (KBr, Pille):  $1/\lambda$  = 3527 (w), 3322 (s), 2982 (m), 2933 (m), 1768 (s), 1686 (s), 1543 (s), 1171 (s), 1083 (m), 1009 (m), 963 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.2 Serinsysteme

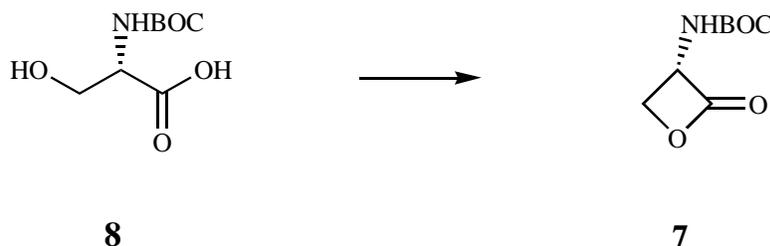
#### 3.3.2.1 *L*-*N*-*t*-Butyloxycarbonylserin (**8**)



Zu einer Lösung von 5 g *L*-Serin (**2**, 47.5 mmol) in 147 ml 1 m Natronlauge werden bei 0°C 13.0 g Di-*t*-butyldicarbonat in 35 ml Dioxan getropft. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur kommend reagieren. Anschließend wird das Volumen im Vakuum auf die Hälfte eingengt und mit 1 m Kaliumhydrogensulfat-Lösung der pH-Wert auf 2-3 eingestellt. Nach Extrahieren mit EE und Entfernen des Lösungsmittels der organischen Phase im Vakuum erhält man 9.4 g BOC-Serin **8** (45.8 mmol  $\cong$  96%), welches ohne weitere Reinigung eingesetzt wird.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 1.48 (s, 9H; BOC-CH<sub>3</sub>), 3.85 (bm, 1H; H<sub>A</sub>-3), 4.05 (bm, 1H; H<sub>B</sub>-3), 4.24, 4.39 (2x bs, 1H; H-2), 5.86 (bd, J = 8.8 Hz, 1H; -NH), 6.92 (bs, 1H; -OH), 7.54–8.10 (bs, 1H; -COOH) ppm.

#### 3.3.2.2 (2*S*)-2-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylamido)- $\beta$ -propiolacton (**7**)



Zu einer Lösung von 27.8 g Triphenylphosphin in 270 ml abs. Acetonitril und 30 ml abs. THF werden unter Argon bei -55°C 17.0 ml Diethylazodicarboxylat getropft. Nach 30 Minuten werden 19.5 g *L*-BOC-Serin **8** (95.0 mmol) in 270 ml abs. Acetonitril und 30 ml abs. THF zugegeben. Es wird 1 h bei -55°C gerührt, anschließend wird das Kältebad entfernt und weitere 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig EE aufgenommen. Durch Zugabe von vier Volumenanteilen *n*-Hexan entsteht ein weißer Niederschlag von Triphenylphosphinoxid, von dem abfiltriert wird. Das Lösungsmittel wird erneut im Vakuum entfernt und das Rohöl durch Säulenchromatographie gereinigt (4:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 10.0 g Propiolacton **7** (53.4 mmol  $\cong$  56%).

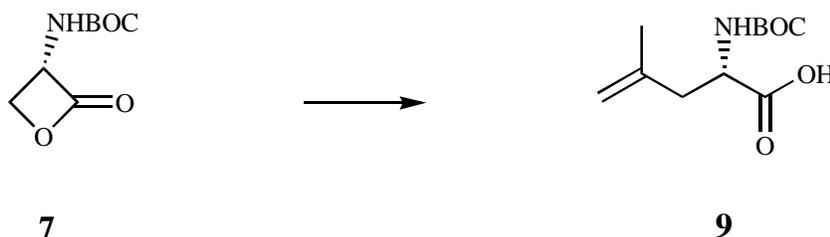
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 270 MHz):  $\delta$  = 1.45 (s, 9H, BOC-CH<sub>3</sub>), 4.44 (m, 2H; H-3), 5.11 (m, 1H; H-2), 5.34 (bd, 1H; -NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 28.12$  (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 59.41 (C-2), 66.52 (C-3), 81.29 (BOC-C), 154.64 (BOC-CO), 169.28 (C-1) ppm.

MS (70 eV, EI, 80°C):  $m/e = 172$  (0.7), 87 (5.2), 59 (49.2), 58 (5.2), 57 (100), 56 (5.1), 44 (2.7), 43 (9.3), 41 (15.7), 39 (2.7).

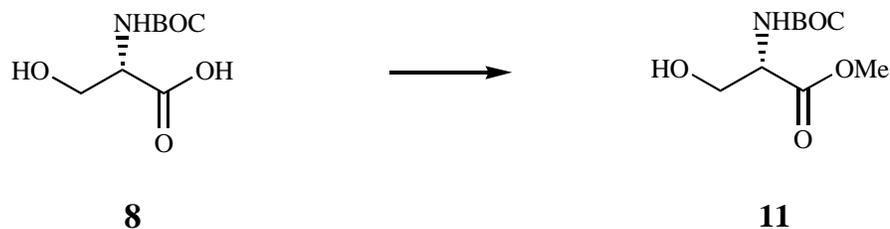
IR (KBr, Pille):  $1/\lambda = 3361$  (s), 3013 (m), 2980 (m), 1846 (s), 1680 (s), 1532 (s), 1369 (s), 1162 (s), 889 (s), 619 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.2.3 (2S)-2-(N-*t*-Butyloxycarbonylamido)-4-methyl-4-pentensäure (9)



In einem Schlenk Kolben werden unter Argon 0.57 g getrocknete Magnesiumspäne (10 eq.) mit wenig abs. THF bedeckt. Hierzu werden 1.90 ml 2-Brompropen (10 eq.) getropft, zuerst ohne Rührer und konzentriert, bis die Reaktion anspringt und anschließend unter Rühren mit 32 ml abs. THF verdünnt. Bei zu starker exothermer Reaktion wird vorsichtig mit einem Eisbad gekühlt. Man läßt über Nacht reagieren. Diese trübe Lösung wird bei  $-23^\circ\text{C}$  zu einer Suspension aus 0.40 g  $\beta$ -Lacton **7** (2.14 mmol) und 83 mg Kupfer-(I)-bromid-Dimethylsulfid-Komplex (0.2 eq.) in 18.9 ml abs. THF und 0.9 ml Dimethylsulfid getropft. Nach 2 h bei  $-23^\circ\text{C}$  hat sich das Edukt komplett umgesetzt (DC-Kontrolle mit EE zeigt einen basischen Startfleck). Es wird mit 10%iger Citronensäure gewaschen (anschließend färbt Startfleck mit Bromkresol gelb). Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit EE extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phase wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung aufgenommen. Es wird mit 1:1 *n*-Hexan / EE gewaschen. Nach Ansäuern (pH 2.5) wird erneut dreimal mit EE extrahiert. Anschließend werden die Phasen getrennt und das Lösungsmittel der organischen Phase im Vakuum entfernt. Man erhält 0.18 g BOC-Amidopentensäure **9** (0.79 mmol  $\cong$  37%), welche wegen des amphiphilen Charakters nur schwer zu reinigen ist.

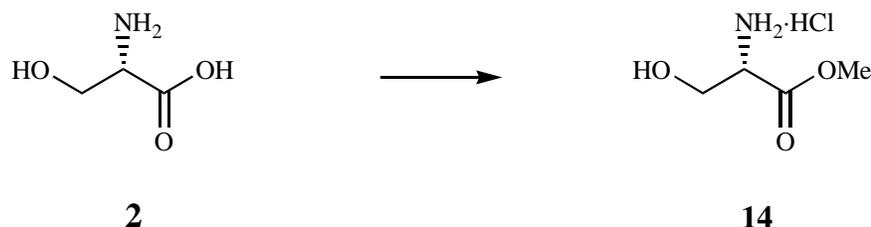
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 270 MHz):  $\delta = 1.44$  (s, 9H, BOC- $\text{CH}_3$ ), 1.76 (s, 3H; 4- $\text{CH}_3$ ), 2.37 (m, 1H;  $\text{H}_A-3$ ), 2.56 (m, 1H;  $\text{H}_B-3$ ), 3.66 (m, 1H;  $\text{H}_A-5$ ), 4.35 (m, 1H; H-2), 4.71–5.16 (m, 2H;  $\text{H}_B-5$ , -NH), 6.00–6.88 (bs, 1H; -COOH) ppm.

3.3.2.4 *L*-*N*-*t*-Butyloxycarbonylserinmethylester (**11**)

9.4 g BOC-Serin **8** (45.8 mmol) werden in 130 ml Diethylether gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren gibt man portionsweise 1.4 eq. frisch hergestelltes Diazomethan in Diethylether hinzu und läßt über Nacht reagieren. Man setzt das überschüssige Diazomethan mit wenig Eisessig um und wäscht mit halbgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wird abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt. Man erhält 8.6 g Serinester **11** (39.3 mmol  $\cong$  86%), welcher ohne weitere Reinigung umgesetzt wird.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 1.48 (s, 9H; BOC-CH<sub>3</sub>), 3.36 (bs, 1H; -OH), 3.77 (s, 3H; O-CH<sub>3</sub>), 3.83–4.07 (m, 2H; H-3), 4.37 (bs, 1H; H-2), 5.68 (bd, J = 8.8 Hz, 1H; -NH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = 29.13 (3C; BOC-CH<sub>3</sub>), 55.62 (C-2), 62.99 (O-CH<sub>3</sub>), 66.89 (C-3), 80.10 (BOC-C), 155.68 (BOC-CO), 171.36 (C-1) ppm.

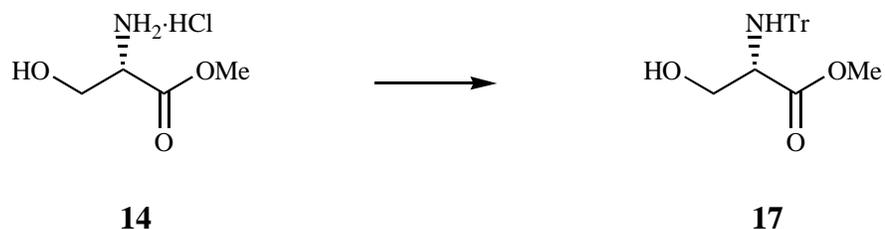
3.3.2.5 *L*-Serinmethylester-Hydrochlorid (**14**)

Zu einer Suspension von 20.0 g *L*-Serin (**2**, 190 mmol) in 200 ml Methanol werden unter Eiskühlung langsam 21.4 ml Thionylchlorid getropft. Nach Abklingen der stark exothermen Reaktion wird 2 h rückflusiert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in 100 ml Methanol aufgenommen und mit 70 ml Diethylether versetzt. Man läßt über Nacht im Kühlschrank auskristallisieren, ehe das Hydrochlorid **14** abfiltriert und mit Diethylether gewaschen wird. Die Mutterlauge wird erneut mit Diethylether versetzt, und nach erfolgter Auskristallisation wird wieder das Hydrochlorid **14** abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das vereinigte Produkt wird im Hochvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet, und man erhält 29.4 g *L*-Serinmethylester-Hydrochlorid (**14**, 189 mmol  $\cong$  99%).

<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO; 250 MHz):  $\delta$  = 3.76 (s, 3H; O-CH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 2H; H-3), 4.09 (m, 1H; H-2), 5.64 (bs, 1H; -OH), 8.64 (bs, J = 8.8 Hz, 3H; -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $d_6$ -DMSO; 63 MHz):  $\delta = 53.05, 54.61$  (2C; C-2, O-CH<sub>3</sub>), 59.61 (C-3), 168.67 (C-1) ppm.

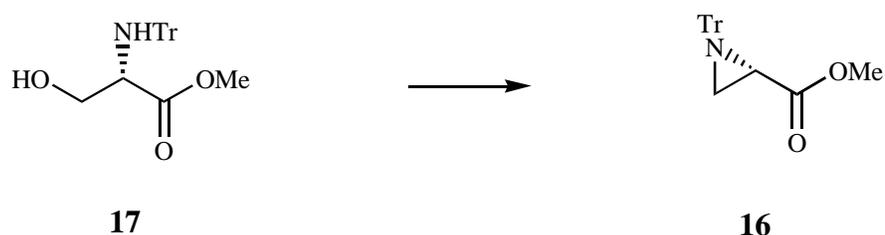
### 3.3.2.6 *L*-N-Triphenylmethylserinmethylester (**17**)



Eine Suspension von 64.2 g *L*-Serinmethylester-Hydrochlorid (**14**, 413 mmol) und 126 ml Triethylamin in 825 ml Methylenchlorid wird unter Eiskühlung mit 127 g Triphenylmethylchlorid versetzt. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur kommend reagieren. Anschließend wird mit 350 ml 10%iger Citronensäure gewaschen. Nach Phasentrennung wird die organische Phase mit 300 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden dreimal mit 300 ml Diethylether extrahiert. Anschließend wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Feststoff wird abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 150 g Tritylserinester **17**, welcher ohne weitere Reinigung umgesetzt wird.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 2.31, 2.96$  (2x bs, 2H; -OH, -NH), 3.28 (s, 3H; O-CH<sub>3</sub>), 3.55 (m, 2H; H-3), 3.72 (m, 1H; H-2), 7.06–7.58 (m, 15H; Trityl-CH) ppm.

### 3.3.2.7 (2*S*)-2,3-(*N*-Triphenylmethyl)epimino)-propansäuremethylester (**16**)



Zu einer Lösung von 150 g Tritylserinester **17** (413 mmol) und 126 ml Triethylamin in 826 ml abs. THF werden bei 0°C 35.2 ml Methansulfonsäurechlorid (1.1 eq.) getropft. Man läßt auf Raumtemperatur kommend 2 h reagieren. Anschließend wird mit 400 ml 10%iger Citronensäure gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit 300 ml EE extrahiert und die vereinigte organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Feststoff wird abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt.

Das Mesylat **18** (250 g  $\cong$  413 mmol) wird in 826 ml abs. THF gelöst und mit 127 ml Triethylamin (2.2 eq.) versetzt. Es wird 3 Tage rückflusiert (DC-Kontrolle). Anschließend wird das Volumen am Rotationsverdampfer auf ein Viertel eingengt. Man nimmt in Diethylether auf

und wäscht mit 350 ml 10%iger Citronensäure und 300 ml 1 m Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit 300 ml Diethylether extrahiert. Anschließend wird das Solvens der organischen Phase im Vakuum entfernt. Das Rohöl wird in 1:1 Diethylether / EE aufgenommen und mit *n*-Hexan versetzt. Die Kristalle werden abfiltriert, und man erhält 122.5 g Tritylaziridinester **16** (357 mmol  $\cong$  86%).

(2*S*)-3-Methansulfonyloxy-2-triphenylmethylaminopropansäuremethylester (**18**):

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 2.90 (bs, 1H; -NH), 2.98 (s, 3H; Ms-CH<sub>3</sub>), 3.26 (s, 3H; O-CH<sub>3</sub>), 3.66 (m, 1H; H-2), 4.26 (dd,  $J_1 = 5.5$  Hz,  $J_2 = 10.0$  Hz, 1H; H<sub>A</sub>-3), 4.44 (dd,  $J_1 = 4.8$  Hz,  $J_2 = 10.0$  Hz, 1H; H<sub>B</sub>-3), 7.14–7.64 (m, 15H; Trityl-CH), ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = 36.81 (Ms-CH<sub>3</sub>), 51.73, 55.32 (2C; C-2, O-CH<sub>3</sub>), 70.65 (C-3), 73.93 (Trityl-C), 126.30–128.84 (15; Trityl-CH), 144.95 (3C; Trityl-C), 171.51 (C-1) ppm.

Tritylaziridinester **16**:

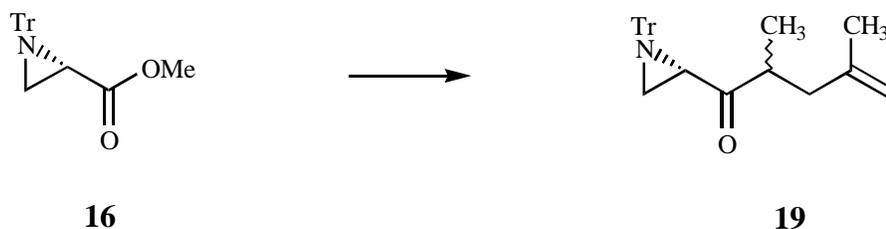
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 1.44 (dd,  $J_1 = 1.7$  Hz,  $J_2 = 6.1$  Hz, 1H; H<sub>A</sub>-3), 1.91 (dd,  $J_1 = 3.0$  Hz,  $J_2 = 6.1$  Hz, 1H; H-2), 2.28 (m, 1H; H<sub>B</sub>-3), 3.76 (s, 3H; O-CH<sub>3</sub>), 7.13–7.62 (m, 15H, Trityl-CH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = 28.60 (C-3), 31.62 (C-2), 52.00 (O-CH<sub>3</sub>), 74.32 (Trityl-C), 126.86–129.24 (15C; Trityl-CH), 143.53 (3C; Trityl-C), 171.83 (C-1) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 120°C):  $m/e = 343$  (M, 0.1), 342 (0.1), 312 (0.2), 284 (0.1), 260 (10.6), 244 (20.5), 243 (100), 183 (19.8), 165 (23.5), 105 (15.8).

$[\alpha]_D^{20} = -83.4^\circ$  ( $c = 0.95$ ; CHCl<sub>3</sub>).

### 3.3.2.8 (4*R/S*,6*S*)-2,4-Dimethyl-6,7-(*N*-triphenylmethylpimino)-1-hepten-5-on (**19**)



Zu einer Lösung von 1.1 g Tritylaziridinmethylester **16** (3.20 mmol) in 28.7 ml abs. THF werden 0.17 g Kupfer-(I)-bromid-Dimethylsulfid-Komplex und 1.4 ml Dimethylsulfid gegeben. Unter Argon werden bei  $-15^\circ\text{C}$  10.7 ml frisch hergestellte Isopropenylmagnesiumbromid-

Lösung (ca. 0.6 m in THF, 2 eq.) zugetropft. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur kom- mend reagieren. Da nach DC-Kontrolle noch deutlich Edukt vorhanden ist, wird wieder auf  $-15^{\circ}\text{C}$  gekühlt und erneut 10.7 ml Isopropenylmagnesiumbromid-Lösung zugetropft. Nach 4 h ist kein Edukt mehr erkennbar (DC-Kontrolle). Es wird 2 h mit 30 ml gesättigter Ammonium- chlorid-Lösung gerührt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit Diethyl- ether extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsul- fat getrocknet. Es wird vom Feststoff abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (12:1 *n*-Hexan / EE). Man er- hält 0.59 g Heptenon **19** (1.49 mmol  $\cong$  47%) und 0.08 g Edukt **16** (0.23 mmol  $\cong$  7%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.06$  (m, 3H;  $-\text{CH}_3$ ), 1.45 (m, 1H;  $\text{H}_A-7$ ), 1.71 (s, 3H;  $-\text{CH}_3$ ), 1.95 (m, 1H;  $\text{H}_A-3$ ), 2.05 (m, 1H; H-6), 2.22 (bs, 1H;  $\text{H}_B-7$ ), 2.33 (m, 1H;  $\text{H}_B-3$ ), 2.98 (m, 1H; H-4), 4.62–4.81 (m, 2H; H-1), 7.15–7.60 (m, 15H, Trityl-CH) ppm.

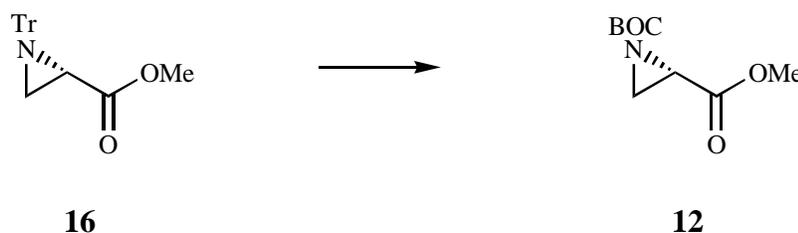
**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 16.10$ , 16.61, 22.15, 22.33 (2C;  $-\text{CH}_3$ ), 29.75, 30.06 (C-7), 36.97 (C-6), 40.40, 41.45 (C-3), 41.60, 41.75 (C-4), 74.40 (Trityl-C), 112.46, 112.78 (C-1), 126.92–129.30 (15C; Trityl-CH), 142.48, 142.72 (C-2), 143.56 (3C; Trityl-C), 211.45 (C-5) ppm.

**MS** (70 eV, EI,  $130^{\circ}\text{C}$ ):  $m/e = 318$  (0.3), 276 (1.7), 244 (23.1), 243 (100), 165 (19.0), 123 (16.9), 109 (17.2), 83 (17.6), 71 (65.7), 43 (22.7).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3058$  (m), 3021 (w), 2970 (m), 2932 (m), 1715 (s), 1648 (w), 1595 (w), 1489 (s), 1448 (s), 708 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NO}$  ber.: C / H = 11.50  
gef.: C / H = 11.04

### 3.3.2.9 (2*S*)-2,3-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylepimido)-propansäuremethylester (**12**)



2.0 g Tritylaziridinerester **16** (5.82 mmol) werden in 21.6 ml Chloroform gelöst und auf  $-10^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe von 5.0 ml abs. Methanol versetzt man mit 9.9 ml TFA und läßt 2 h bei  $-10^{\circ}\text{C}$  reagieren. Das Lösungsmittel wird sorgfältig im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20.0 ml Methylenchlorid aufgenommen. Mit 0.81 ml Triethylamin und 0.71 g DMAP wird basisch gestellt, ehe bei  $0^{\circ}\text{C}$  2.54 g Di-*t*-butyldicarbonat zugetropft werden. Es wird 1 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  gerührt, anschließend weitere 18 h bei RT. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (6:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.71 g BOC-Aziridinerester **12** (3.53 mmol  $\cong$  61%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 270 MHz): δ = 1.36 (s, 9H, BOC-CH<sub>3</sub>), 2.33 (dd, J<sub>1</sub> = 1.2 Hz, J<sub>2</sub> = 5.5 Hz, 1H; H<sub>A</sub>-3), 2.44 (dd, J<sub>1</sub> = 1.2 Hz, J<sub>2</sub> = 3.5 Hz, 1H; H<sub>B</sub>-3), 2.97 (dd, J<sub>1</sub> = 3.5 Hz, J<sub>2</sub> = 5.5 Hz, 1H; H-2), 3.69 (s, 3H; O-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz): δ = 27.63 (3C; BOC-CH<sub>3</sub>), 31.10 (C-3), 34.60 (C-2), 52.33 (O-CH<sub>3</sub>), 81.89 (BOC-C), 159.37 (BOC-CO), 168.67 (C-1) ppm.

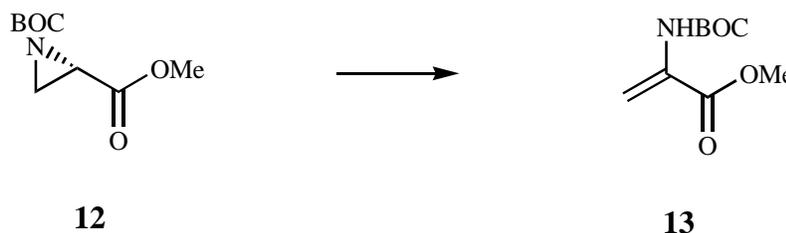
**MS** (70 eV, EI, 40°C): m/e = 186 (3.1), 142 (5.9), 128 (11.0), 102 (7.1), 101 (8.5), 86 (18.1), 59 (8.5), 57 (100), 41 (16.4), 29 (8.1).

**IR** (KBr, Film): 1/λ = 3004 (w), 2980 (m), 2936 (w), 1748 (s), 1727 (s), 1370 (s), 1330 (s), 1157 (s), 853 (m), 801 (m) cm<sup>-1</sup>.

**EA:** C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> ber.: C / H = 7.15  
gef.: C / H = 7.42

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -69.9° (c = 2.32; CHCl<sub>3</sub>).

### 3.3.2.10 2-(N-*t*-Butyloxycarbonylamido)-2-propensäuremethylester (**13**)



Zu einer Lösung von 0.31 ml 2-Brompropen (4 eq.) in 8.7 ml abs. THF werden unter Argon bei -78°C 2.5 ml *t*-BuLi-Lösung (1.4 m in *n*-Pentan) getropft. Nach 1 h bei -78°C wird diese Lösung zu 0.36 g Kupfer-(I)-bromid-Dimethylsulfid-Komplex (2 eq.) in 4.4 ml abs. THF getropft. Es wird 30 min gerührt, ehe bei -78°C 0.17 g BOC-Aziridinester **12** (0.84 mmol) in 2.1 ml abs. THF zugetropft werden. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur kommend reagieren. Nach DC-Kontrolle (kein Eduktfleck vorhanden) wird mit 15 ml Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Anschließend werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase fünfmal mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, anschließend wird vom Feststoff abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (5:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.13 g Acrylester **13** (0.65 mmol ≅ 77%) als einzig identifizierbares Produkt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 270 MHz): δ = 1.42 (s, 9H, BOC-CH<sub>3</sub>), 3.76 (s, 3H; O-CH<sub>3</sub>), 5.66 (s, 1H; H<sub>A</sub>-3), 6.09 (s, 1H; H<sub>B</sub>-3), 6.96 (bs, 1H; -NH) ppm.

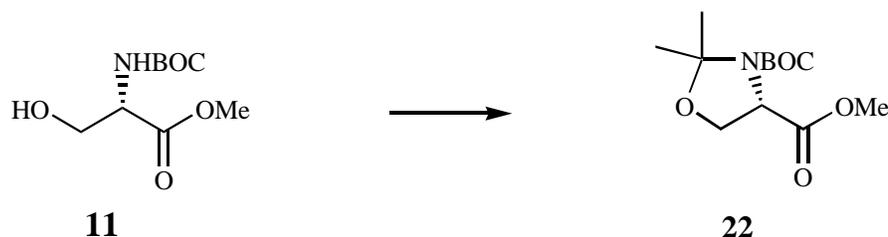
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 68 MHz): δ = 28.04 (3C; BOC-CH<sub>3</sub>), 52.56 (O-CH<sub>3</sub>), 80.40 (BOC-C), 104.93 (C-3), 131.24 (C-2), 152.32 (BOC-CO), 164.23 (C-1) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 200°C):  $m/e = 201$  (M, 0.5), 101 (6.5), 59 (33.4), 58 (8.4), 57 (100), 43 (16.9), 42 (11.6), 41 (57.1), 39 (16.0), 31 (19.1).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3422$  (s), 3005 (s), 2979 (s), 2933 (s), 1748 (s), 1730 (s), 1160 (s), 757 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_4$ ) ber.: 201.1001  
gef.: 201.1001

### 3.3.2.11 (2*S*)-2*N*,3*O*-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylisopropylidenazoxy)-propansäuremethylester (**22**)



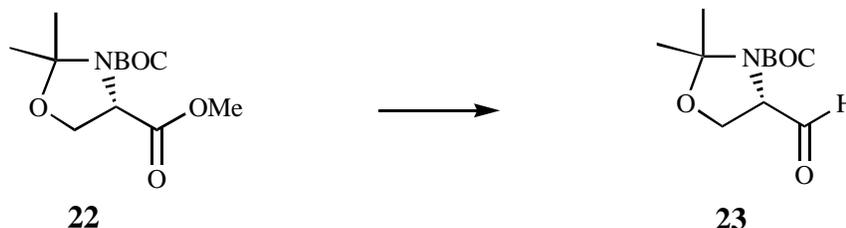
Eine Lösung von 8.6 g Serinester **11** (39.3 mmol) in 137 ml abs. Toluol wird mit 9.9 ml DMP und 116 mg *p*-Toluolsulfonsäure-Dihydrat versetzt. Man rückflusiert 30 min und destilliert anschließend 100 ml Solvens ab. Nach Zugabe von 3.4 ml DMP und 46 ml abs. Toluol wird erneut 30 min rückflusiert. Man wäscht mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, extrahiert dreimal mit Diethylether und trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat. Nach Absaugen vom Feststoff wird das Solvens im Vakuum entfernt. Das Rohöl wird durch Vakuumdestillation gereinigt, und man erhält 6.6 g Garnerester **22** (25.5 mmol  $\cong$  65%).

**Sdp.:** 93-96°C / 1.1 mbar (Lit.: 101-102°C / 2.7 mbar).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.42, 1.51$  (2x s, 9H; BOC- $\text{CH}_3$ ), 1.46-1.69 (4x s, 6H; Acetonid- $\text{CH}_3$ ), 3.76 (s, 3H; O- $\text{CH}_3$ ), 4.00-4.24 (m, 2H; H-3), 4.40, 4.51 (2x dd,  $J_1 = 3.0$  Hz,  $J_2 = 7.0$  Hz, 1H; H-2) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 24.23-25.88$  (2C; Acetonid- $\text{CH}_3$ ), 28.13, 28.20 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 52.17, 52.28 (C-2), 59.06, 59.12 (O- $\text{CH}_3$ ), 65.87, 66.12 (C-3), 80.18, 80.76 (BOC-C), 94.27, 94.89 (Ketal-C), 151.06 (BOC-CO), 171.17, 171.58 (C-1) ppm.

$[\alpha]_D^{20} = -54.3^\circ$  (c = 2.15;  $\text{CHCl}_3$ ).

3.3.2.12 (2*S*)-2*N*,3*O*-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylisopropylidenazoxy)-propanal (**23**)

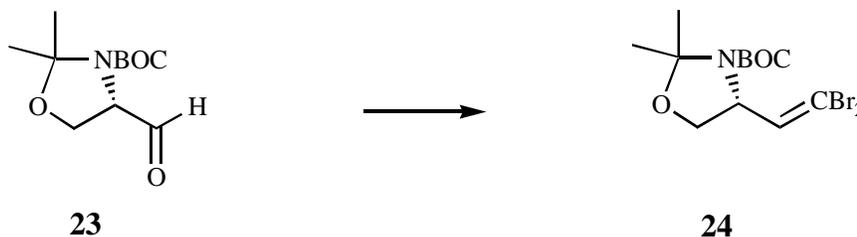
5.8 g Garnermethylester **22** (22.3 mmol) werden unter Argon in 35.2 ml abs. Toluol gelöst. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  tropft man 37.3 ml DIBAH-Lösung (1.2 m in Toluol) hinzu und läßt 2 h reagieren. Nach Versetzen mit 10.2 ml kaltem Methanol wird die Suspension in 170 ml eisgekühlter 1 m Salzsäure gegeben. Es wird dreimal mit EE extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Absaugen und Entfernen des Solvens im Vakuum erhält man 5.6 g Aldehyd **23**, welcher durch Vakuumdestillation gereinigt wird. Man erhält 4.0 g Garneraldehyd **23** (17.5 mmol  $\cong$  79%).

**Sdp.:**  $93^{\circ}\text{C} / 0.13$  mbar

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.36\text{--}1.74$  (m, 15H; Acetonid- $\text{CH}_3$ , BOC- $\text{CH}_3$ ), 3.82–4.15 (m, 2H; H-3), 4.20, 4.36 (2x bs, 1H; H-2), 9.56, 9.63 (2x s, 1H; H-1) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 23.70\text{--}26.59$  (2C; Acetonid- $\text{CH}_3$ ), 28.17 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 63.36, 63.82 (C-3), 64.64 (C-2), 80.96, 81.25 (BOC-C), 94.25, 94.98 (Ketal-C), 151.22 (BOC-CO), 199.25 (C-1) ppm.

$[\alpha]_D^{20} = -83.8^{\circ}$  ( $c = 1.12$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

3.3.2.13 (3*R*)-3*N*,4*O*-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylisopropylidenazoxy)-1,1-dibrom-1-buten (**24**)

Eine Suspension aus 26.5 g Triphenylphosphin und 6.6 g Zink in 255 ml abs. Methylenchlorid wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  vorsichtig mit 33.4 g Tetrabrommethan versetzt. Man läßt 18 h auf Raumtemperatur kommend reagieren, ehe bei  $0^{\circ}\text{C}$  9.1 g Garneraldehyd **23** (39.7 mmol) in 80 ml Methylenchlorid zugetropft werden. Nach 18 h gibt man 500 ml *n*-Hexan hinzu, wobei sich ein dunkelbrauner Schleim absetzt, von dem anschließend abdekantiert wird. Der Sumpf wird in 100 ml Methylenchlorid gelöst und erneut mit 500 ml *n*-Hexan versetzt. Man dekantiert wieder

vom Rückstand ab und wiederholt diese Prozedur ein zweites Mal. Das Solvens der Methylchlorid-Phase wird im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (10:1 *n*-Hexan / EE), wobei man 11.5 g Dibromid **24** (29.9 mmol  $\cong$  75%) erhält.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.36–1.68 (m, 15H; Acetonid- $\text{CH}_3$ , BOC- $\text{CH}_3$ ), 3.70–3.86 (m, 1H;  $\text{H}_A$ -4), 4.08 (dd,  $J_1 = 6.3$  Hz,  $J_2 = 8.8$  Hz, 1H;  $\text{H}_B$ -4), 4.44–4.65 (m, 1H; H-3), 6.43 (bd,  $J = 7.5$  Hz, 1H; H-2) ppm.

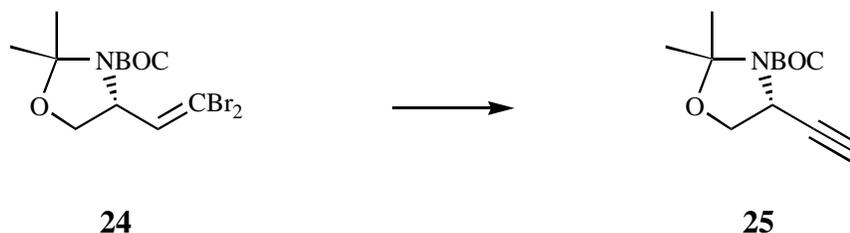
**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 23.79, 26.19 (2C; Acetonid- $\text{CH}_3$ ), 28.41 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 59.44 (C-3), 67.24 (C-4), 80.30 (BOC-C), 94.50 (Ketal-C), 128.60 (C-1), 138.48 (C-2), 151.80 (BOC-CO) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 60°C):  $m/e$  = 385 (M, 2.2), 370 (1.8), 329 (18.0), 316 (25.6), 314 (54.0), 312 (30.1), 270 (28.3), 144 (18.5), 57 (100), 41 (24.2).

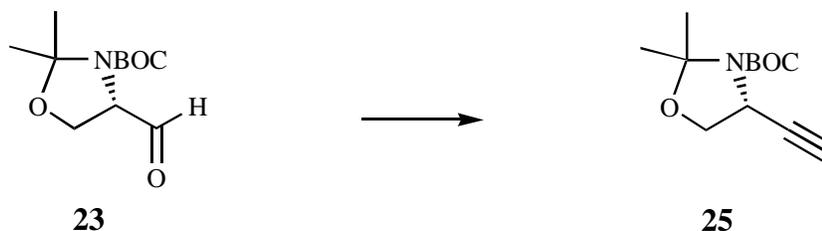
**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 2979 (m), 2934 (w), 2873 (w), 1703 (s), 1477 (w), 1456 (w), 1378 (s), 1366 (s), 1253 (m), 855 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.2.14 (3*R*)-3*N*,4*O*-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylisopropylidenazoxy)-1-butin (**25**)

#### Methode A:



4.3 g Vinyldibromid **24** (11.1 mmol) werden in 52 ml abs. THF gelöst und unter Argon auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Man tropft 17.9 ml *n*-BuLi-Lösung (1.6 m in *n*-Hexan) hinzu und läßt 2 h reagieren. Es wird mit Wasser gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Nach Entfernen des Solvens der organischen Phase im Vakuum wird das Rohöl säulenchromatographisch (20:1 *n*-Hexan / EE) gereinigt, und man erhält 1.2 g Garneralkin **25** (5.4 mmol  $\cong$  49%) und geringe Mengen C4-verlängertes Garnerbutylalkin **26**.

**Methode B:**

Zu einer Suspension von 4.1 g Kalium-*t*-butylat in 44 ml abs. THF werden unter Argon bei  $-78^{\circ}\text{C}$  5.4 g Diazomethylphosphonsäuredimethylester (**27**) in 88 ml abs. THF getropft. Nach 5 min wird der Garneraldehyd **23** (22.3 mmol) in 60 ml abs THF hinzugetropft. Man läßt 18 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  reagieren. Nach Auftauen wird bei RT mit 300 ml Wasser gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wird vom Feststoff abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (20:1 *n*-Hexan / EE), wobei man 1.7 g Alkin **25** (7.5 mmol  $\cong$  33%) und 0.9 g Edukt **23** (3.9 mmol  $\cong$  18%) erhält.

**Garneralkin 25:**

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.48\text{--}1.61$  (m, 15H; Acetonid- $\text{CH}_3$ , BOC- $\text{CH}_3$ ), 2.26 (s, 1H; H-1), 3.99 (m, 2H; H-4), 4.10-4.64 (m, 1H; H-3) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 24.28\text{--}26.73$  (2C; Acetonid- $\text{CH}_3$ ), 28.27 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 48.22 (C-3), 68.54 (C-4), 70.09 (C-1), 80.28 (BOC-C), 82.63 (C-2), 94.30 (Ketal-C), 151.31 (BOC-CO) ppm.

**MS** (70 eV, EI,  $30^{\circ}\text{C}$ ):  $m/e = 210$  (19.7), 154 (31.7), 152 (7.9), 110 (61.0), 59 (6.4), 57 (100), 41 (11.4), 29 (5.1).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3290$  (w), 3267 (w), 2982 (m), 2937 (w), 2880 (w), 1702 (s), 1384 (s), 1367 (s), 1097 (s), 854 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_3$  ber.: C / H = 7.53  
gef.: C / H = 7.80

$[\alpha]_D^{20} = -99.5^{\circ}$  ( $c = 1.62$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

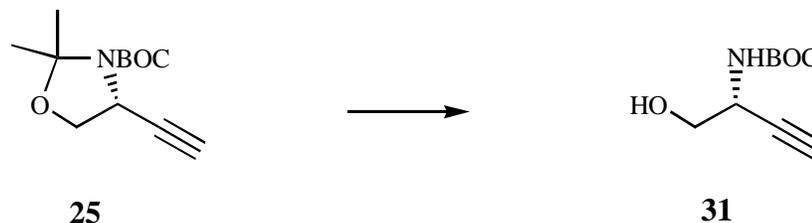
**(2R)-10,2N-(N-*t*-Butyloxycarbonylisopropylidenazoxy)-3-oktin (26):**

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 0.92$  (m, 4H; H-6, H-7), 1.24-1.66 (m, 18H; H-8, Acetonid- $\text{CH}_3$ , BOC- $\text{CH}_3$ ), 2.17 (m, 2H; H-5), 3.90 (m, 2H; H-1), 4.50 (bs, 1H; H-2) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 13.37$  (C-8), 18.14, 21.64 (2C; C-6, C-7), 24.37–26.72 (2C; Acetonid- $\text{CH}_3$ ), 28.25 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 30.55 (C-5), 48.61 (C-2), 69.06 (C-1), 79.20, 79.73, 82.40 (3C; C-3, C-4, BOC-C), 93.85 (Ketal-C), 151.43 (BOC-CO) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 40°C):  $m/e = 266$  (33.2), 210 (73.0), 167 (13.0), 166 (89.4), 124 (12.7), 84 (19.4), 57 (100), 41 (13.6).

### 3.3.2.15 (3*R*)-3-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylamido)-1-butin-4-ol (**31**)



190 mg Garneralkin **25** (0.84 mmol) werden in 7.2 ml Methanol aufgenommen und mit 300 mg *p*-Toluolsulfonsäure-Dihydrat versetzt. Man läßt 2 Tage bei Raumtemperatur reagieren und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 3.0 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit 1.0 ml Triethylamin versetzt. Nach Zugabe von 200 mg Di-*t*-butyldicarbonat läßt man 3 h reagieren, ehe mit 40 ml Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen wird. Die wässrige Phase wird dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Anschließend wird das Solvens der organischen Phase im Vakuum entfernt und das Rohöl säulenchromatographisch (4:1 *n*-Hexan / EE) gereinigt, und man erhält 110 mg Alkinol **31** (0.59 mmol  $\cong$  70%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.50$  (s, 9H, BOC- $\text{CH}_3$ ), 2.35 (s, 1H; H-1), 2.66 (bs, 1H; -OH), 3.75 (bs, 2H; H-4), 4.55 (bs, 1H; H-3), 5.14 (bs, 1H; -NH) ppm.

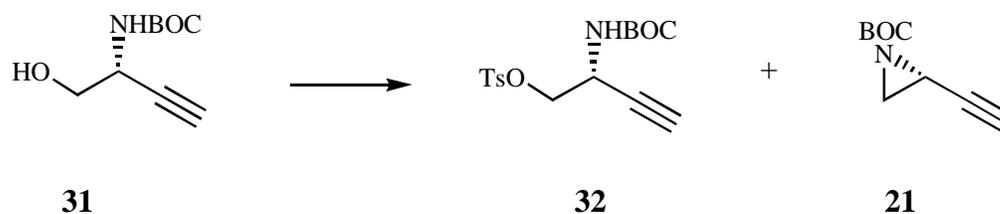
**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 28.28$  (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 45.19 (C-3), 65.47 (C-4), 72.43 (C-1), 80.45, 80.78 (2C; C-2, BOC-C), 155.28 (BOC-CO) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 40°C):  $m/e = 155$  (9.3), 154 (12.0), 112 (9.3), 99 (31.1), 59 (25.1), 57 (100), 54 (51.5), 41 (17.4), 29 (8.2).

**IR** (KBr, Pille):  $1/\lambda = 3462$  (s), 3399 (s), 3271 (s), 2969 (m), 2929 (m), 1698 (s), 1507 (s), 1371 (m), 1162 (s), 886 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ) ber.: 185.1052  
gef.: 185.1050

$[\alpha]_D^{20} = -34.8^\circ$  ( $c = 0.71$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

3.3.2.16 (3*R*)-3-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylamido)-4-toluolsulfonyloxy-1-butin (**32**)

Zu einer Lösung von 110 mg Alkinol **31** (0.59 mmol) in 1.7 ml abs. Methylenchlorid werden bei Raumtemperatur 190 mg *p*-Toluolsulfonsäurechlorid, 0.35 ml Triethylamin und 20 mg DMAP gegeben. Nach 2 h wird mit 20 ml Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Das Solvens der organischen Phase wird im Vakuum entfernt, und nach Reinigung durch Säulenchromatographie (7:1 *n*-Hexan / EE) erhält man 90 mg Alkintosylat **32** (0.27 mmol  $\cong$  46%) und 50 mg Alkinaziridin **21** (0.30 mmol  $\cong$  51%).

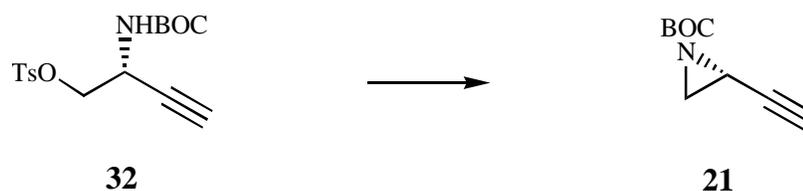
Alkintosylat **32**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 270 MHz):  $\delta = 1.44$  (s, 9H, BOC- $\text{CH}_3$ ), 2.32 (s, 1H; H-1), 2.47 (s, 3H; Ts- $\text{CH}_3$ ), 4.12 (m, 2H; H-4), 4.68 (bs, 1H; H-3), 5.12 (bs, 1H; -NH), 7.36, 7.82 (2x m, 4H; Ts-CH) ppm.

Alkinaziridin **21**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.48$  (s, 9H, BOC- $\text{CH}_3$ ), 2.16 (s, 1H; H-1), 2.34 (m, 2H; H-4), 2.88 (m, 1H; H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 25.61$  (C-3), 27.79 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 32.72 (C-4), 70.41 (C-1), 79.68 (C-2), 81.90 (BOC-C), 160.30 (BOC-CO) ppm.

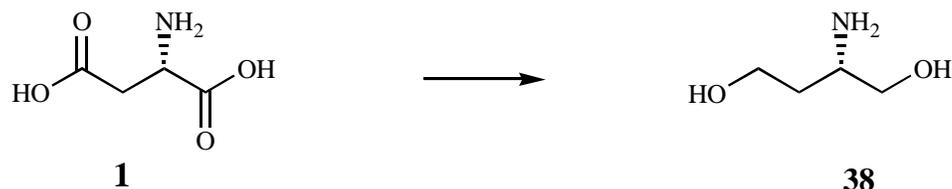
3.3.2.17 (3*R*)-3,4-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylepimido)-1-butin (**21**)

90 mg Alkintosylat **32** (0.27 mmol) werden in 1.5 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0°C mit 80 mg Natriumhydrid (60% auf Paraffinöl) versetzt. Nach 5 h wird mit Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen, die wässrige Phase dreimal mit Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Es wird abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (20:1 *n*-Hexan / EE) erhält man 30 mg Alkinaziridin **21** (0.18 mmol  $\cong$  67%).

### 3.4 Synthesen zum Aufbau der trisubstituierten Doppelbindung

#### 3.4.1 Asparaginsäuresysteme

##### 3.4.1.1 (2*S*)-2-Aminobutan-1,4-diol (**38**)

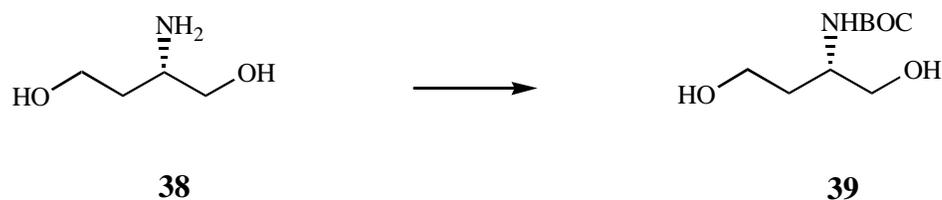


Zu einer Suspension von 1.0 g *L*-Asparaginsäure (**1**, 7.5 mmol) in 19 ml Diethylether werden unter Rühren bei 0°C portionsweise 2.8 eq. frisch hergestelltes Diazomethan in Diethylether gegeben. Man läßt über Nacht reagieren und setzt das überschüssige Diazomethan mit wenig Eisessig um. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt. Das Rohöl wird zweimal mit THF azeotrop getrocknet und anschließend in 7.5 ml abs. THF aufgenommen. Diese Lösung wird unter Argon mit Eiskühlung zu 0.85 g LAH (22.5 mmol) in 7.5 ml abs. THF getropft. Man rückflusiert 30 min und versetzt anschließend bei 0°C mit 4.5 ml Isopropanol gefolgt von 1.7 ml Wasser. Der Feststoff wird abfiltriert und 20 h mit Isopropanol im Soxhlet-Extraktor extrahiert. Nach Entfernen des Solvens aus den vereinigten Filtraten erhält man 1.1 g Rohprodukt, welches mittels Kugelrohrdestillation im Hochvakuum gereinigt wird. Man erhält 0.57 g Aminodiol **38** (5.4 mmol  $\cong$  72%) in Form eines gelben Öls.

**Sdp.:** 115°C / 0.27 mbar

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 1.36–1.78 (m, 2H; H-3), 2.68–2.82 (m, 1H; H-2), 2.97–3.13 (m, 1H), 3.13–3.40 (m, 2H), 3.40 (dd,  $J_1 = 7.5$  Hz,  $J_2 = 10.0$  Hz, 1H), 3.47–3.62 (m, 2H), 3.70–3.86 (m, 2H), 4.04–4.40 (m, 1H) ppm.

##### 3.4.1.2 (2*S*)-2-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylamido)-butan-1,4-diol (**39**)



0.50 g Aminodiol **38** (4.7 mmol) werden in 14.5 ml 1 m Natronlauge gelöst und auf 0°C abgekühlt. Man tropft 1.23 g (5.6 mmol) Di-*t*-butyldicarbonat in 3.5 ml Dioxan hinzu und läßt über Nacht auf Raumtemperatur kommend reagieren. Mit 1 m Kaliumhydrogensulfat-Lösung wird der pH-Wert auf 6 eingestellt. Anschließend wird dreimal mit EE extrahiert und die organische

Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Absaugen vom Feststoff und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (EE), und man erhält 0.75 g BOC-Amidodiol **39** (3.7 mmol  $\cong$  79%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.42 (s, 9H; BOC- $\text{CH}_3$ ), 1.57–1.74 (m, 1H;  $\text{H}_A$ -3), 1.74–1.92 (m, 1H;  $\text{H}_B$ -3), 3.54–3.88 (m, 5H; H-1, H-2, H-4), 4.08 (bs, 2H; -OH), 5.34 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H; -NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 28.25 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 34.23 (C-3), 49.38 (C-2), 58.58 (C-4), 64.12 (C-1), 79.75 (BOC-C), 156.93 (BOC-CO) ppm.

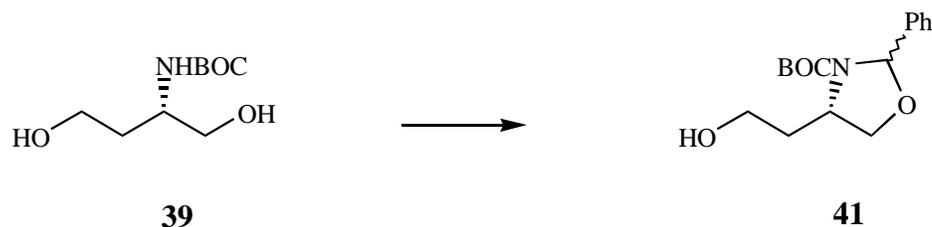
MS (80 eV, EI, 180°C):  $m/e$  = 188 (0.3), 174 (26.1), 132 (7.4), 118 (43.0), 88 (9.2), 74 (52.1), 57 (100), 43 (9.2), 29 (7.5).

IR (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3359 (sb), 2977 (s), 2934 (s), 2879 (s), 2484 (sb), 1681 (sb), 1255 (m), 1170 (s), 779 (m), 734 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

EA:  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_4$  ber.: C / H = 6.02  
gef.: C / H = 5.92

$[\alpha]_D^{20} = -9.2^\circ$  ( $c = 1.63$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.4.1.3 (2*S*,1'*R/S*)-1*O*,2*N*-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylbenzylidenazoxy)-butan-4-ol (**41**)



0.44 g BOC-Amidodiol **39** (2.14 mmol) werden in 150 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit 0.30 ml Benzaldehyd (2.95 mmol) und 80 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Man rückflusiert 1 d durch eine Soxhlet-Hülse, die mit 4Å-Molsieb gefüllt ist und wäscht anschließend mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach Phasentrennung und Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wird abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt. Nach Reinigung des Rohöls mittels Säulenchromatographie (4:1 *n*-Hexan / EE) erhält man 0.50 g Oxazol **41** (1.71 mmol  $\cong$  80%) als Gemisch beider Diastereomeren im Verhältnis von 2:1.

## 1. Diastereomer:

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 1.27 (s, 9H; BOC-CH<sub>3</sub>), 1.68–2.04 (m, 2H; H-3), 3.78 (m, 2H; H-4), 3.90 (dd,  $J_1$  = 2.5 Hz,  $J_2$  = 8.8 Hz, 1H; H<sub>A</sub>-1), 4.05–4.20 (m, 1H; H<sub>B</sub>-1), 4.20–4.41 (m, 1H; H-2), 5.92 (s, 1H; Acetal-CH), 7.35 (m, 5H; Phenyl-CH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = 27.86 (3C; BOC-CH<sub>3</sub>), 37.21 (C-3), 53.71 (C-2), 58.70 (C-4), 71.47 (C-1), 81.14 (BOC-C), 90.57 (Acetal-CH), 126.74, 128.01, 128.55 (5C; Phenyl-CH), 138.82 (Phenyl-C), 154.90 (BOC-CO) ppm.

**MS** (80 eV, EI, 90°C):  $m/e$  = 293 (M, 0.2), 236 (7.6), 193 (14.0), 192 (100), 162 (11.4), 148 (14.3), 116 (15.1), 107 (14.3), 105 (15.3), 57 (85.0).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3449 (sb), 2977 (s), 2934 (s), 2876 (s), 1699 (s), 1677 (s), 1067 (m), 1084 (m), 764 (m), 698 (m) cm<sup>-1</sup>.

**EA:** C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub> ber.: C / H = 8.29  
gef.: C / H = 8.30

$[\alpha]_D^{20}$  = -53.4° (c = 1.78; CHCl<sub>3</sub>).

## 2. Diastereomer:

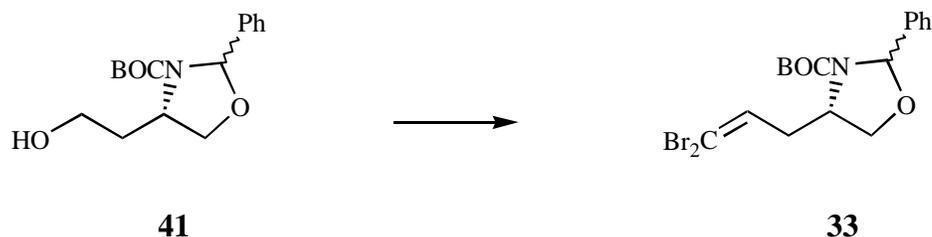
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 1.16 (s, 9H; BOC-CH<sub>3</sub>), 1.92–2.05 (m, 2H; H-3), 3.76 (m, 2H; H-4), 3.81 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H; H<sub>A</sub>-1), 4.20 (dd,  $J_1$  = 6.3 Hz,  $J_2$  = 8.8 Hz, 1H; H<sub>B</sub>-1), 4.34–4.53 (m, 1H; H-2), 6.01 (s, 1H; Acetal-CH), 7.20–7.50 (m, 5H; Phenyl-CH) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 120°C):  $m/e$  = 293 (M, 0.1), 236 (2.7), 193 (8.0), 192 (49.5), 148 (15.4), 116 (15.0), 107 (11.6), 102 (16.4), 88 (16.3), 57 (100).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3437 (sb), 2975 (s), 2930 (s), 2890 (s), 2248 (w), 1699 (sb), 910 (m), 767 (m), 735 (m), 700 (m), 626 (m) cm<sup>-1</sup>.

$[\alpha]_D^{20}$  = +15.0° (c = 1.74; CHCl<sub>3</sub>).

### 3.4.1.4 (4*S*,1'*R/S*)-4*N*,5*O*-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylbenzylidenazoxy)-1,1-dibrom-1-penten (33)



Zu einer Lösung von 0.36 ml Oxalylchlorid in 15.5 ml Methylenchlorid werden unter Argon bei  $-65^{\circ}\text{C}$  0.31 ml DMSO in 3.5 ml Methylenchlorid getropft. Nach 30 min gibt man 0.40 g Oxazol **41** (1.36 mmol) in 3.5 ml Methylenchlorid hinzu und läßt 1 h bei  $-65^{\circ}\text{C}$  reagieren. Man rührt 15 min und läßt nach Zugabe von 1.8 ml Triethylamin auf  $0^{\circ}\text{C}$  auftauen.

Unter Eiskühlung versetzt man 1.78 g Triphenylphosphin in 14.0 ml Methylenchlorid vorsichtig mit 1.13 g Tetrabrommethan und läßt 10 min reagieren. Anschließend wird der Aldehyd **43** zugetropft, und man läßt 2 h auf RT kommend reagieren. Nach Zugabe von 60 ml *n*-Hexan wird über Kieselgel abfiltriert. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (10:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.44 g Dibromid **33** (0.98 mmol  $\cong$  72%) als Gemisch beider Diastereomeren.

1. Diastereomer:

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 500 MHz):  $\delta$  = 1.41 (s, 9H; BOC- $\text{CH}_3$ ), 2.41–2.52 (m, 1H;  $\text{H}_A$ -3), 2.52–2.62 (m, 1H;  $\text{H}_B$ -3), 3.86 (dd,  $J_1 = 3.8$  Hz,  $J_2 = 8.8$  Hz, 1H;  $\text{H}_A$ -5), 4.09 (dd,  $J_1 = 6.3$  Hz,  $J_2 = 8.8$  Hz, 1H;  $\text{H}_B$ -5), 4.16–4.23 (m, 1H; H-4), 6.01 (bs, 1H; Acetal-CH), 6.46 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H; H-2), 7.31–7.45 (m, 5H; Phenyl-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 28.18 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 37.35 (C-3), 55.35 (C-4), 70.38 (C-5), 80.88 (BOC-C), 90.51 (Acetal-CH), 91.01 (C-1), 126.72, 128.28, 128.62 (5C; Phenyl-CH), 134.53 (C-2), 138.87 (Phenyl-C), 153.66 (BOC-CO) ppm.

**MS** (70 eV, EI,  $150^{\circ}\text{C}$ ):  $m/e$  = 447 (M, 0.1), 248 (41.0), 192 (47.9), 149 (25.4), 148 (100), 107 (12.3), 105 (17.6), 91 (12.2), 57 (94.9), 41 (10.6).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3035 (w), 2977 (s), 2930 (m), 2874 (m), 1702 (sb), 1625 (w), 1477 (m), 1458 (m), 697 (m), 629 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\alpha]_D^{20} = -9.1^{\circ}$  ( $c = 1.46$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

2. Diastereomeres:

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.16$  (s, 9H; BOC- $\text{CH}_3$ ), 2.64 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H; H-3), 3.82 (dd,  $J_1 = 2.0$  Hz,  $J_2 = 10.0$  Hz, 1H;  $\text{H}_A$ -5), 4.09 (m, 1H;  $\text{H}_B$ -5), 4.18–4.40 (m, 1H; H-4), 5.98 (bs, 1H; Acetal-CH), 6.52 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H; H-2), 7.24–7.48 (m, 5H; Phenyl-CH) ppm.

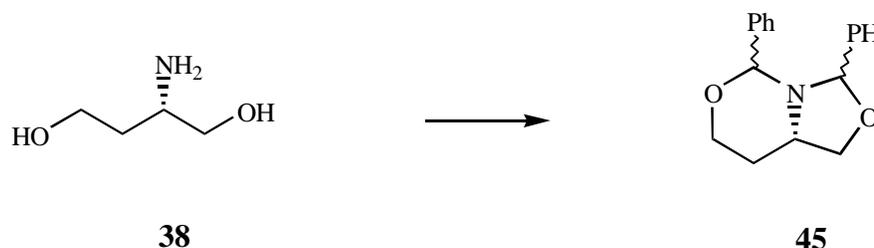
**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 28.01$  (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 35.41 (C-3), 54.71 (C-4), 68.33 (C-5), 80.56 (BOC-C), 89.95 (Acetal-CH), 91.34 (C-1), 126.20, 128.30, 128.65 (5C; Phenyl-CH), 133.99 (C-2), 138.75 (Phenyl-C), 151.88 (BOC-CO) ppm.

**MS** (80 eV, EI,  $100^\circ\text{C}$ ):  $m/e = 447$  (M, 0.1), 445 (0.1), 374 (4.1), 248 (29.7), 192 (34.2), 149 (17.5), 148 (100), 107 (10.0), 91 (10.6), 57 (86.5).

**IR** (KBr, Pille):  $1/\lambda = 2977$  (s), 1680 (s), 1477 (w), 1458 (w), 1399 (m), 1366 (m), 1171 (m), 1140 (m), 789 (m), 701 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\alpha]_D^{20} = +54.9^\circ$  ( $c = 2.71$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.4.1.5 (2*S*,1'*R*/*S*,1''*R*/*S*)-10,2*N*,4*O*-Dibenzylidendioxyzabutan (**45**)



5.70 g Aminodiol **38** werden in 150 ml Methylenchlorid gelöst und mit 10.0 ml Benzaldehyd und 0.18 g *p*-Toluolsulfonsäuredihydrat versetzt. Man läßt 3 Tage durch eine Soxhlet-Hülse rückflussieren, die mit 4Å-Molsieb gefüllt ist und wäscht anschließend mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach Phasentrennung und Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wird abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt. Nach Reinigung des Rohöls durch Säulenchromatographie (4:1 *n*-Hexan / EE) erhält man 4.78 g vom Bicyklus **45** (17.0 mmol  $\cong$  31%) als Gemisch der Diastereomeren.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.48$ –1.64 (m, 1H;  $\text{H}_A$ -3), 2.04–2.24 (m, 1H;  $\text{H}_B$ -3), 3.65–4.00 (m, 4H; H-1, H-4), 4.22–4.32 (m, 1H; H-2), 5.34, 5.55, 5.68, 5.84 (4x s, 2H; Acetal-CH), 7.22–7.77 (m, 10H; Phenyl-CH) ppm.

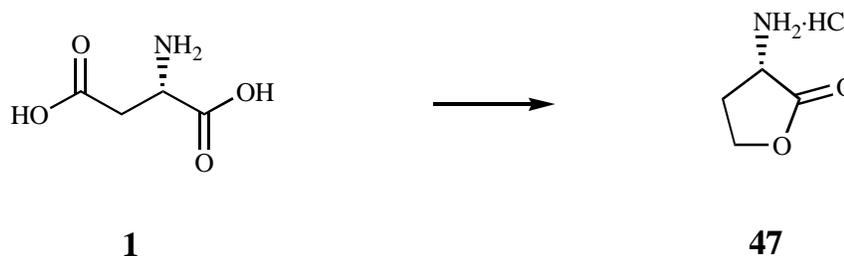
**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 24.67$ , 25.43 (C-3), 51.38, 58.11 (C-2), 60.12, 67.18 (C-4), 70.10, 70.62 (C-1), 84.20, 87.78, 88.57, 91.69 (2C; Acetal-CH), 126.59–128.50 (10C; Phenyl-CH), 138.00, 139.97 (2C; Phenyl-C) ppm.

**MS** (80 eV, EI, 100°C):  $m/e = 281$  (M, 22.8), 251 (9.3), 204 (100), 194 (13.4), 175 (25.2), 106 (25.2), 105 (51.9), 98 (42.8), 91 (15.7), 77 (25.0).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3318$  (sb), 2932 (s), 2875 (s), 1719 (s), 1643 (s), 1384 (s), 1274 (s), 1069 (s), 714 (s), 698 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ ) ber.: 281.1416  
gef.: 281.1417

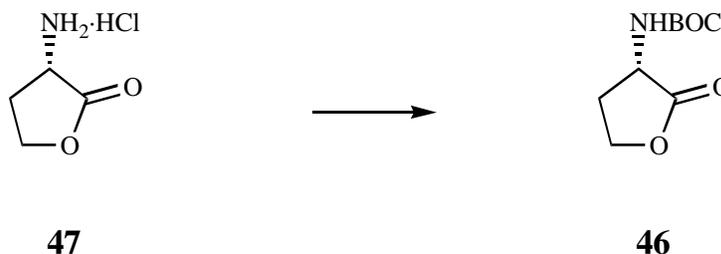
### 3.4.1.6 (2S)-Homoserinlacton-Hydrochlorid (**47**)



Zu einer Suspension von 5.0 g *L*-Asparaginsäure (**1**, 37.5 mmol) in 37 ml abs. THF gibt man unter Argon 57 ml Triethylboran-Lösung (1 m in THF) und läßt rückflussieren, bis sich der Feststoff aufgelöst hat. Es wird auf 0°C gekühlt und langsam 45.0 ml Boran-Lösung (1 m in THF) hinzuge tropft. Man läßt über Nacht reagieren. Nach Zugabe von 38 ml 5%iger Salzsäure wird 1 h gerührt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt. Man gibt erneut 38 ml 5%ige Salzsäure hinzu und läßt 1 h rückflussieren. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird dreimal mit Methanol umgesetzt und abdestilliert. Das erhaltene Hydrochlorid **47** wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

**IR** (KBr, Pille):  $1/\lambda = 3200$ -2850 (sb), 1770 (s), 1720 (sb), 1580 (m), 1400 (s), 1200 (s), 1090 (m), 1055 (m), 780 (m), 645 (w), 600 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.4.1.7 (2S)-*N*-*t*-Butyloxycarbonylhomoserinlacton (**46**)



37.5 mmol Homoserinlacton-Hydrochlorid **47** werden in 50 ml Methanol aufgenommen und mit 7.8 ml Triethylamin versetzt. Man tropft 10.3 g Di-*t*-butyldicarbonat in 28 ml Dioxan hinzu und läßt über Nacht reagieren. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum und Reinigung des

Rohproduktes mittels Kieselgelsäule (4:1 *n*-Hexan / EE) erhält man 3.1 g BOC-Lacton **46** (15.4 mmol  $\cong$  41%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.48 (s, 9H; BOC- $\text{CH}_3$ ), 2.10–2.34 (m, 1H;  $\text{H}_A$ -3), 2.70–2.91 (m, 1H;  $\text{H}_B$ -3), 4.28 (ddd,  $J_1 = 6.3$  Hz,  $J_2 = 8.8$  Hz,  $J_3 = 11.3$  Hz, 1H; H-2), 4.37 (m, 1H;  $\text{H}_A$ -4), 4.45 (t,  $J = 9.4$  Hz, 1H;  $\text{H}_B$ -4), 5.05, 5.38 (2x bs, 1H; -NH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 28.19 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 30.33 (C-3), 50.14 (C-2), 65.66 (C-4), 80.53 (BOC-C), 155.43 (BOC-CO), 175.34 (C-1) ppm.

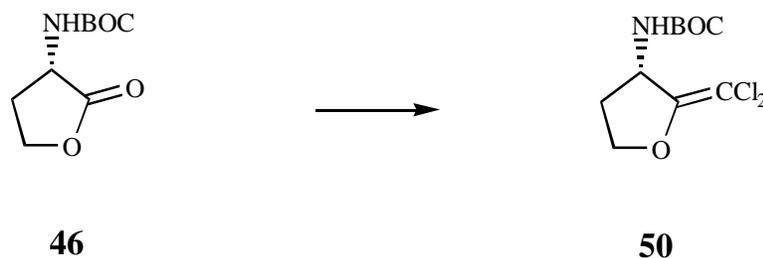
**MS** (70 eV, EI, 80°C):  $m/e$  = 201 (M, 0.6), 186 (3.6), 146 (32.8), 128 (12.1), 102 (25.7), 101 (10.2), 59 (67.5), 57 (100), 56 (16.9), 41 (42.1).

**IR** (KBr, Pille):  $1/\lambda$  = 3359 (s), 2980 (m), 1777 (s), 1684 (s), 1534 (s), 1456 (w), 1370 (m), 1299 (m), 1163 (m), 611 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_4$ ) ber.: 201.1001  
gef.: 201.1001

$[\alpha]_D^{20} = +7.0^\circ$  ( $c = 1.24$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.4.1.8 (3S)-3-(N-*t*-Butyloxycarbonylamido)-2-dichlormethylen-3,4,5-trihydrofuran (**50**)



0.90 g BOC-Lacton **46** (4.4 mmol) und 5.2 g Triphenylphosphin werden in 100 ml abs. THF gelöst. Unter Rückfluß tropft man langsam 11.5 ml Tetrachlormethan in 25 ml THF hinzu und läßt 2 h rückflussieren. Nach Abkühlen versetzt man die Lösung mit drei Volumenanteilen *n*-Hexan und dekantiert über wenig Kieselgel vom Rückstand ab. Der Rückstand wird in Methylenechlorid aufgenommen und mit *n*-Hexan versetzt. Anschließend wird erneut vom Rückstand über Kieselgel abdekantiert. Nach Entfernen des Solvens der vereinigten Filtrate im Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (10:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.62 g Dichlortrihydrofuran **50** (2.3 mmol  $\cong$  53%) und 0.1 g Edukt **46** (0.5 mmol  $\cong$  11%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.49 (s, 9H; BOC- $\text{CH}_3$ ), 2.21 (m, 1H;  $\text{H}_A$ -4), 2.43 (m, 1H;  $\text{H}_B$ -4), 4.32 (dd,  $J_1 = 5.0$  Hz,  $J_2 = 8.8$  Hz, 2H; H-5), 4.79–5.08 (m, 2H; H-3, -NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT ( $\text{CDCl}_3$ ; 68 MHz):  $\delta = 28.24$  (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 33.88 (C-4), 52.48 (C-3), 70.98 (C-5), 80.18 (BOC-C), 98.08 (=  $\text{CCl}_2$ ), 153.13 (C-2), 154.93 (BOC-CO) ppm.

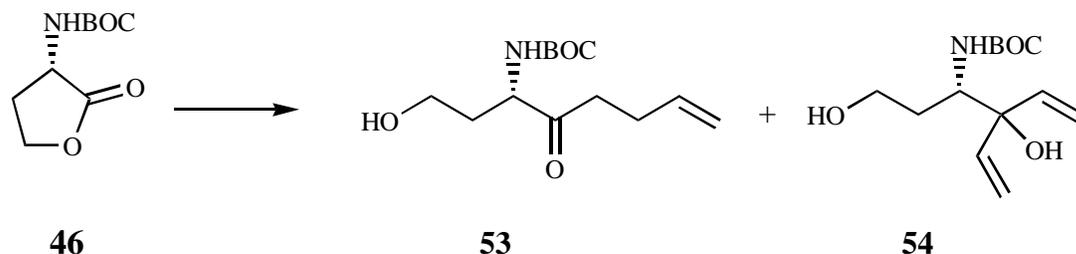
MS (70 eV, EI, 60°C):  $m/e = 267$  (M, 1.9), 213 (32.0), 211 (49.6), 178 (15.2), 176 (45.5), 151 (14.5), 140 (100), 59 (21.0), 57 (37.5), 41 (12.4).

IR (KBr, Pille):  $1/\lambda = 3353$  (s), 2986 (m), 2896 (w), 1689 (s), 1654 (w), 1530 (s), 1309 (m), 1252 (m), 1165 (m), 1025 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

Hochauflösende MS: Molpeak ( $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{Cl}_2$ ) ber.: 267.0429  
gef.: 267.0429

$[\alpha]_D^{20} = +3.0^\circ$  ( $c = 1.16$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.4.1.9 (6*S*)-6-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylamido)-8-hydroxy-1-okten-5-on (**53**) und (4*S*)-4-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylamido)-3-ethenyl-1-hexen-3,6-diol (**54**)



Zu einer Lösung von 1.38 g BOC-Lacton **46** (6.85 mmol) in 14 ml abs. THF werden unter Argon bei  $-78^\circ\text{C}$  9.8 ml Vinylmagnesiumchlorid-Lösung (1.68 m in THF) getropft. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur kommend reagieren und wäscht mit 38 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Anschließend wird der pH-Wert mit 1 m Kaliumhydrogensulfat-Lösung auf 2-3 eingestellt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Es wird abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt. Man reinigt das Rohprodukt *via* Säulenchromatographie (2:1 *n*-Hexan / EE) und erhält 0.31 g Oktenon **53** (1.21 mmol  $\cong$  18%) und 0.41 g Hexenol **54** (1.59 mmol  $\cong$  23%).

Oktenon **53**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.32$  (s, 9H; BOC- $\text{CH}_3$ ), 1.52–1.86 (m, 2H; H-7), 1.95–2.64 (m, 4H; H-3, H-4), 3.45–4.40 (m, 3H; H-6, H-8), 4.76–4.99 (m, 2H; H-1), 5.12 (bd, J = 8.8 Hz, 1H; -NH), 5.66 (m, 1H; H-2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 28.01$  (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 30.24 (C-7), 34.39, 38.28 (2C; C-3, C-4), 56.47 (C-6), 57.78 (C-8), 79.15 (BOC-C), 115.15 (C-1), 136.36 (C-2), 155.39 (BOC-CO), 208.20 (C-5) ppm.

Hexenol **54**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.44$  (s, 9H; BOC- $\text{CH}_3$ ), 1.82–2.01 (m, 2H; H-5), 2.94 (bs, 1H; -OH), 3.51–3.91 (m, 3H; H-4, H-6), 4.96 (bd,  $J = 8.8$  Hz, 1H; -NH), 5.14–5.47 (m, 4H; =  $\text{CH}_2$ ), 5.83–6.05 (m, 2H; -CH=) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 28.26$  (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 32.34 (C-5), 53.45 (C-4), 58.66 (C-6), 77.85 (C-3), 79.88 (BOC-C), 114.34, 114.41 (2C; =  $\text{CH}_2$ ), 139.83, 140.57 (2C; -CH=), 157.34 (BOC-CO) ppm.

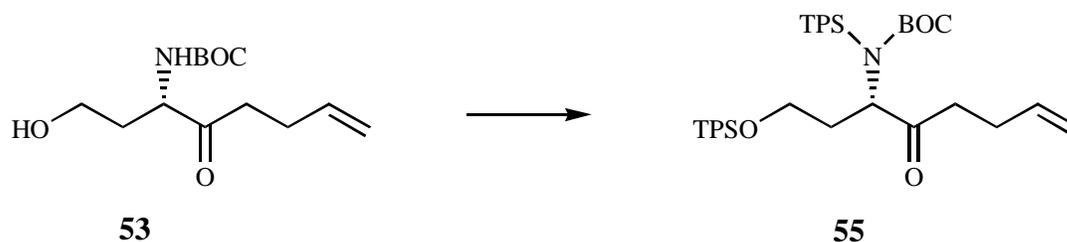
MS (70 eV, EI, 80°C):  $m/e = 230$  (1.4), 174 (16.7), 118 (69.7), 83 (20.7), 74 (90.3), 57 (100), 55 (11.4), 41 (17.5).

IR (KBr, Pille):  $1/\lambda = 3419$  (m), 3376 (s), 3011 (w), 2986 (m), 2940 (w), 2883 (w), 1664 (s), 1531 (s), 1168 (s), 704 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

Hochauflösende MS:	Fragment ( $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NO}_3$ )	ber.: 184.0973 gef.: 184.0971
	Fragment ( $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NO}_3$ )	ber.: 174.1130 gef.: 174.1131

$[\alpha]_D^{20} = -29.5^\circ$  ( $c = 1.41$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.4.1.10 (6*S*)-6-(*N*-*t*-Butyldiphenylsilyl-*N*-*t*-butyloxycarbonylamido)-8-*t*-butyldiphenylsilyloxy-1-okten-5-on (**55**)



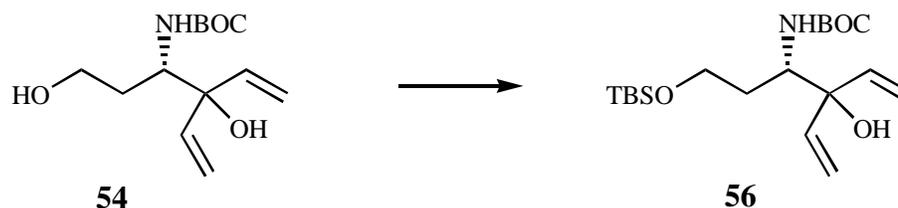
1.14 g Oktenon **53** (4.43 mmol) werden in 25.0 ml Methylenchlorid gelöst und nach Zugabe von 0.68 g Imidazol auf 0°C gekühlt. Man tropft 1.43 g *t*-Butyldiphenylsilylchlorid in 10.0 ml Methylenchlorid hinzu und läßt auf Raumtemperatur kommend reagieren. Anschließend wird mit Wasser gewaschen und dreimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach Entfernen des Solvens der organischen Phase im Vakuum wird das Rohprodukt mit 10:1 *n*-Hexan / EE säulenchromatographisch gereinigt, und man erhält 1.95 g Silyloktenon **55** (2.88 mmol  $\cong$  65%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.09$  (s, 18H; - $\text{CH}_3$ ), 1.44 (s, 9H; BOC- $\text{CH}_3$ ), 1.88 (m, 1H;  $\text{H}_A$ -7), 2.04 (m, 1H;  $\text{H}_B$ -7), 2.32, 2.63 (2x m, 4H; H-3, H-4), 3.68 (t,  $J = 5.7$  Hz, 2H; H-8),

4.36 (m, 1H; H-6), 5.00 (m, 2H; H-1), 5.81 (m, 1H; H-2), 7.32–7.81 (m, 20H; Phenyl-CH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz): δ = 18.98 (2C; Si-C), 26.53, 26.75 (6C; -CH<sub>3</sub>), 27.38 (C-7), 28.30 (3C; BOC-CH<sub>3</sub>), 33.09, 38.52 (2C; C-3, C-4), 58.18 (C-6), 60.82 (C-8), 79.59 (BOC-C), 115.30 (C-1), 127.64–135.51 (20C; Phenyl-CH), 132.96, 135.28 (4C; Phenyl-C), 136.93 (C-2), 155.60 (BOC-CO), 208.87 (C-5) ppm.

### 3.4.1.11 (4S)-6-*t*-Butyldimethylsilyloxy-4-(*N*-*t*-butyloxycarbonylamido)-3-ethenyl-1-hexen-3-ol (**56**)



130 mg Hexenol **54** (0.50 mmol) werden in 2.8 ml abs. Methylchlorid gelöst und nach Zugabe von 80 mg Imidazol auf 0°C gekühlt. Unter Argon tropft man 90 mg *t*-Butyldimethylsilylchlorid in 1.2 ml abs. Methylchlorid hinzu und läßt über Nacht auf Raumtemperatur komend reagieren. Anschließend wird mit Wasser gewaschen und dieses dreimal mit Methylchlorid ausgeschüttelt. Nach Entfernen des Solvens der organischen Phase im Vakuum wird das Rohprodukt mit 10:1 *n*-Hexan / EE säulenchromatographisch gereinigt, und man erhält 140 mg Silylhexenol **56** (0.38 mmol ≅ 76%).

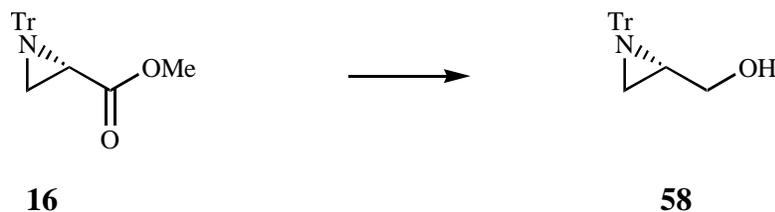
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz): δ = 0.10 (s, 6H; Si-CH<sub>3</sub>), 0.94 (s, 9H; -CH<sub>3</sub>), 1.47 (s, 9H; BOC-CH<sub>3</sub>), 1.73 (m, 1H; H<sub>A</sub>-5), 1.93 (m, 1H; H<sub>B</sub>-5), 3.68 (t, J = 5.7 Hz, 2H; H-6), 3.79 (m, 1H; H-4), 4.08 (s, 1H; -OH), 4.99 (bd, J = 8.8 Hz, 1H; -NH), 5.11–5.43 (m, 4H; = CH<sub>2</sub>), 5.86–6.03 (m, 2H; -CH=) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz): δ = -5.52 (2C; Si-CH<sub>3</sub>), 18.25 (Si-C), 25.88 (3C; -CH<sub>3</sub>), 28.29 (3C; BOC-CH<sub>3</sub>), 31.83 (C-5), 55.17 (C-4), 59.77 (C-6), 78.12 (C-3), 79.26 (BOC-C), 113.71, 114.31 (2C; = CH<sub>2</sub>), 140.25, 140.60 (2C; -CH=), 156.48 (BOC-CO) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 60°C): m/e = 314 (1.6), 298 (4.9), 288 (28.0), 258 (78.2), 232 (71.4), 196 (36.8), 188 (100), 89 (58.0), 75 (33.5), 73 (32.0), 57 (63.5).

**IR** (KBr, Film): 1/λ = 3441 (mb), 3380 (mb), 3065 (w), 2957 (s), 2930 (s), 2858 (s), 1718 (s), 1696 (s), 837 (s), 777 (s) cm<sup>-1</sup>.

## 3.4.2 Serinsysteme

3.4.2.1 (2*S*)-2,3-(*N*-Triphenylmethylepimino)-propanol (**58**)

Zu einer Lösung von 4.0 g Tritylaziridinester **16** (11.6 mmol) in 46.5 ml abs. THF werden unter Argon bei 0°C portionsweise 0.61 g LAH (2.0 eq.) gegeben. Man läßt über Nacht auf RT kommend reagieren. Nach Versetzen mit 40 ml 10%iger Citronensäure und Phasentrennung wird die organische Phase mit 8%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wird dreimal mit 50 ml Diethylether extrahiert. Anschließend wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, es wird vom Feststoff abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohöl wird durch Säulenchromatographie gereinigt (5:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 2.97 g Tritylaziridinol **58** (9.4 mmol  $\cong$  81%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 1.13 (d,  $J$  = 6.0 Hz, 1H; H<sub>A</sub>-3), 1.56 (m, 1H; H-2), 1.84 (d,  $J$  = 3.0 Hz, 1H; H<sub>B</sub>-3), 2.19 (m, 1H; -OH), 3.69 (m, 1H; H<sub>A</sub>-1), 3.88 (m, 1H; H<sub>B</sub>-1), 7.13–7.58 (m, 15H, Trityl-CH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = 23.74 (C-3), 33.05 (C-2), 61.44 (C-1), 73.70 (Trityl-C), 126.80–129.28 (15C; Trityl-CH), 144.25 (3C; Trityl-C) ppm.

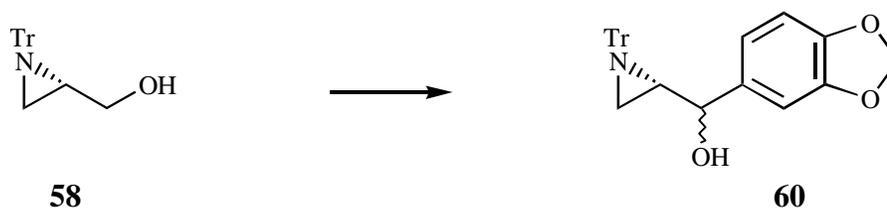
**MS** (70 eV, EI, 120°C):  $m/e$  = 315 (M, 0.1), 284 (0.1), 244 (6.6), 243 (100), 241 (8.6), 239 (5.2), 228 (5.5), 165 (73.7), 91 (7.8), 77 (5.6).

**IR** (KBr, Pille):  $1/\lambda$  = 3378 (m), 3262 (s), 3057 (m), 3033 (m), 2857 (m), 1596 (m), 1491 (s), 1445 (s), 1409 (m), 746 (s), 707 (s), 638 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Hochauflösende MS:** Molpeak (C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO) ber.: 315.1623  
gef.: 315.1622

$[\alpha]_D^{20}$  = +9.7° (c = 0.30; CHCl<sub>3</sub>).

### 3.4.2.2 (2S)-1-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-2,3-(N-triphenylmethylepimino)-propanol (60)



Zu einer Lösung von 1.57 ml Oxalylchlorid (2.1 eq.) in 36 ml Methylenchlorid werden unter Argon bei  $-65^{\circ}\text{C}$  1.34 ml DMSO (2.2 eq.) in 38 ml Methylenchlorid getropft. Nach 30 min werden bei  $-65^{\circ}\text{C}$  2.70 g Tritylaziridinol **58** (8.56 mmol) in 17 ml Methylenchlorid zugetropft. Man läßt 1.5 h bei  $-65^{\circ}\text{C}$  reagieren, ehe 10.5 ml Triethylamin (8.8 eq.) zugegeben werden. Es wird 20 min bei  $-65^{\circ}\text{C}$  und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit 60 ml Wasser gewaschen und nach Phasentrennung die wässrige Phase dreimal mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phasen über Magnesiumsulfat, Absaugen vom Feststoff und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man den Aldehyd **59** (8.56 mmol), der ohne weitere Reinigung eingesetzt wird.

1.55 ml 1-Brom-3,4-methylenedioxybenzol (**67**, 1.5 eq.) werden in 51.4 ml abs THF gelöst. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  tropft man 8.0 ml *n*-BuLi-Lösung (1.6 m in *n*-Hexan) hinzu und läßt 1.5 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  reagieren. Anschließend wird der frisch hergestellte Aldehyd **59** (8.56 mmol) in 15.0 ml abs. THF zugetropft. Es wird über Nacht auf RT kommend gerührt. Nach Versetzen mit 80 ml Wasser und Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit 60 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Feststoff wird abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt. Das Rohöl wird säulenchromatographisch gereinigt (10:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 2.40 g Piperonylaziridinol **60** (5.51 mmol  $\cong$  64%) als Gemisch beider Diastereomeren.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.08 (d,  $J$  = 6.3 Hz, 1H;  $\text{H}_A$ -3), 1.54 (m, 1H; H-2), 1.81 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1H;  $\text{H}_B$ -3), 2.64 (bs, 1H; -OH), 4.43 (d,  $J$  = 5.5 Hz, 1H; H-1), 5.80 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.54–6.76 (m, 3H; Pip-CH), 7.04–7.53 (m, 15H, Trityl-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 25.35 (C-3), 27.88 (C-2), 73.74 (Trityl-C), 74.97 (C-1), 100.85 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 106.53, 107.93, 119.17 (3C; Pip-CH), 126.73–129.49 (15C; Trityl-CH), 136.05 (Pip-C), 144.12 (3C; Trityl-C), 146.76, 147.54 (2C; Pip-C) ppm.

**MS** (70 eV, EI,  $180^{\circ}\text{C}$ ):  $m/e$  = 435 (M, 0.6), 244 (8.0), 243 (100), 228 (4.5), 166 (7.9), 165 (49.4), 151 (11.1), 93 (8.5), 91 (6.9), 65 (4.4).

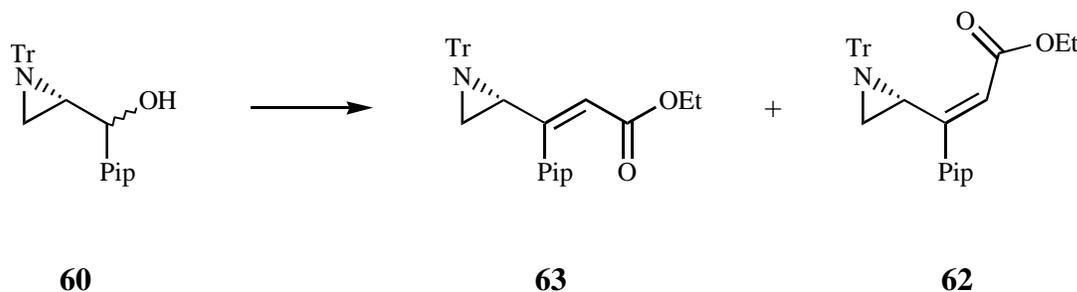
**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3563 (m), 3447 (mb), 3057 (s), 3020 (s), 2982 (s), 2891 (s), 1737 (s), 1595 (s), 1488 (s), 1447 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ ) ber.: 435.1834  
gef.: 435.1835



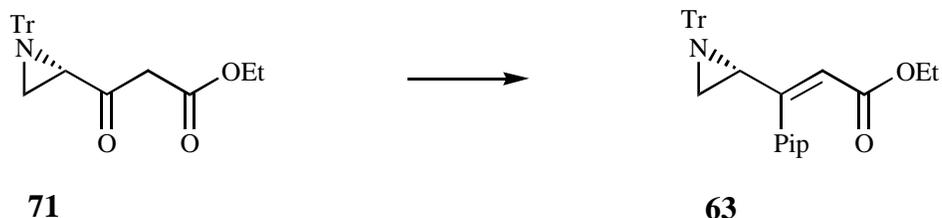
**3.4.2.4 (4*R*)-Z-3-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-4,5-(*N*-triphenylmethylepipimino)-2-pentensäureethylester (**62**) und (4*R*)-*E*-3-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-4,5-(*N*-triphenylmethylepipimino)-2-pentensäureethylester (**63**)**

**Methode A:**



Zu einer Lösung von 0.89 ml Oxalylchlorid (3.1 eq.) in 21 ml Methylenchlorid werden unter Argon bei  $-65^{\circ}\text{C}$  0.75 ml DMSO (3.2 eq.) in 21 ml Methylenchlorid getropft. Nach 30 min werden bei  $-65^{\circ}\text{C}$  1.43 g Piperonylaziridinol **60** (3.28 mmol) in 6.6 ml Methylenchlorid zuge- tropft. Man läßt 1.5 h bei  $-65^{\circ}\text{C}$  reagieren, ehe 4.0 ml Triethylamin (8.8 eq.) zugegeben wer- den. Es wird 20 min bei  $-65^{\circ}\text{C}$  und 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 50 ml 5:1 *n*-Hexan / EE aufgenommen. Anschließend wird mit 30 ml Wasser gewaschen und nach Phasentrennung die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml 5:1 *n*-Hexan / EE extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat, Absau- gen vom Feststoff und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das Keton **61** (3.28 mmol), das ohne weitere Reinigung eingesetzt wird.

Eine Lösung von 2.07 ml Diethylethoxycarbonylmethylphosphonat (3.2 eq.) in 42 ml abs. THF wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  vorsichtig mit 0.30 g Natriumhydrid (80% auf Steinöl) versetzt. Man läßt 2 h auf RT kommend reagieren, ehe diese Lösung unter Eiskühlung zum frisch hergestellten Keton **61** (max. 3.28 mmol) in 6.6 ml abs. THF getropft wird. Nach 48 h (NMR-Kontrolle, da das Keton **61** mit 7:1 *n*-Hexan / EE den gleichen R<sub>f</sub>-Wert besitzt, wie der *E*-Aziridinacrylester **63**) wird mit 100 ml Wasser gewaschen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit 70 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und der Feststoff anschließend abgesaugt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (12:1 *n*-Hexan / EE), wobei man 0.28 g *Z*-Aziridinacrylester **62** (0.56 mmol  $\cong$  17%) und 0.68 g *E*-Aziridinacrylester **63** (1.35 mmol  $\cong$  41%) im Verhältnis von 1:2.5 erhält.

**Methode B:**

Eine Lösung von 140 mg Tritylaziridin- $\beta$ -ketoester **71** (max. 0.35 mmol, mit wenig Acetessigsäureethylester verunreinigt) in 2.0 ml abs. THF wird unter Argon auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe von 0.07 ml abs. Diisopropylamin (1.5 eq.) wird 15 min gerührt, ehe man langsam 0.09 ml Trifluormethansulfonsäureanhydrid (1.5 eq.) zutropft. Nach 2 h hat sich das Edukt komplett umgesetzt (DC-Kontrolle). Es wird bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 1.5 ml N-Methylpyrrolidon verdünnt und mit 7.2 mg Palladiumdibenzylidenacetone **64** (2 mol%) versetzt. Nach Zugabe von 8.6 mg Triphenylarsin (8 mol%) wird dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Man tropft 0.17 g Piperonylstannan **68** (1.2 eq.) in wenig abs. THF hinzu, gefolgt von 57 mg trockenem Zinkchlorid (1.2 eq.) in 0.2 ml abs. Diethylether und läßt auf Raumtemperatur kommend 4 Tage reagieren. Die Lösung wird auf 25 ml Diethylether gegeben und mit 15 ml Wasser gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit 15 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird vom Feststoff abgesaugt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohöl mittels Säulenchromatographie gereinigt (20:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 40 mg *E*-Tritylaziridinacrylester **63** (0.08 mmol  $\equiv$  23%).

3,4-Methylenedioxyphenyl-(1*S*-N-triphenylmethylaziridinyl)-keton (**61**):

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.57 (m, 1H;  $\text{H}_A$ -3), 2.41 (m, 1H;  $\text{H}_B$ -3), 2.62 (m, 1H; H-1), 6.01 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.63–6.88 (m, 3H; Pip-CH), 7.08–7.62 (m, 15H; Trityl-CH) ppm.

*E*-N-Tritylepimino-2-pentensäureethylester **63**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.21 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H; Et- $\text{CH}_3$ ), 1.50 (d,  $J$  = 6.0 Hz, 1H;  $\text{H}_A$ -5), 1.92 (m, 2H; H-4,  $\text{H}_B$ -5), 4.08 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H; Et- $\text{CH}_2$ ), 5.96 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.36 (s, 1H; H-2), 6.61–6.84 (m, 3H; Pip-CH), 7.15–7.69 (m, 15H; Trityl-CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 14.11 (Et- $\text{CH}_3$ ), 32.91 (C-5), 37.36 (C-4), 59.94 (Et- $\text{CH}_2$ ), 75.21 (Trityl-C), 101.03 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 107.85, 108.46 (2C; Pip-CH), 116.57, 121.29 (2C; C-2, Pip-CH), 126.85–129.48 (15C; Trityl-CH), 132.23 (Pip-C), 143.96 (3C; Trityl-C), 147.08, 147.43 (2C; Pip-C), 157.39 (C-3), 166.18 (C-1) ppm.

**MS** (70 eV, EI,  $300^\circ\text{C}$ ):  $m/e$  = 503 (M, 1.2), 306 (4.7), 377 (4.1), 362 (4.7), 261 (20.9), 260 (100), 259 (96.8), 258 (9.2), 257 (28.3), 256 (15.9).

**NOE-DS:**

Eingestrahlt bei (ppm)	Beobachteter NOE (in %)
H-2' (6.67)	H-6' (-40), H-2 (0.4), H-4 (3.4), H <sub>B</sub> -5 (1.2)
H-6' (6.63)	H-2 (0.5), H-4 (3.1), H <sub>B</sub> -5 (1)
H-2 (6.36)	H-2' (0.7), H-4 (5.2), H <sub>B</sub> -5 (4.1), H <sub>A</sub> -5 (-1.3)
H-4 (1.92)	H-2' u. H-6' (11.7), H-2 (8), H <sub>B</sub> -5 (-11), H <sub>A</sub> -5 (8.1)
H <sub>B</sub> -5 (1.90)	H-2' u. H-6' (6), H-2 (9.5), H-4 (-22), H <sub>A</sub> -5 (33.7)
H <sub>A</sub> -5 (1.50)	H-2 (-3), H-4 (13.7), H <sub>B</sub> -5 (30.6)

**IR** (KBr, Pille):  $1/\lambda = 3055$  (w), 2978 (m), 2897 (w), 1720 (s), 1635 (m), 1489 (s), 1240 (s), 1169 (s), 1037 (s), 707 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{NO}_4$ ) ber.: 503.2097  
gef.: 503.2097

$[\alpha]_D^{20} = -137.6^\circ$  (c = 0.81;  $\text{CHCl}_3$ ).

Z-N-Tritylepimino-2-pentensäureethylester **62**:

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.08$  (t, J = 7.5 Hz, 3H; Et- $\text{CH}_3$ ), 1.21 (d, J = 6.0 Hz, 1H; H<sub>A</sub>-5), 1.80 (d, J = 3.0 Hz, 1H; H<sub>B</sub>-5), 3.53 (m, 1H; H-4), 3.92 (q, J = 7.5 Hz, 2H; Et- $\text{CH}_2$ ), 5.89 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 5.95 (s, 1H; H-2), 6.73–7.49 (m, 18H; Pip-CH, Trityl-CH) ppm.

**NOE-DS:**

Eingestrahlt bei (ppm)	Beobachteter NOE (in %)
H-2' (7.08)	H-6' (-3), H-2 (7.2), H-4 (0.7), H <sub>B</sub> -5 (1.9), H <sub>A</sub> -5 (-0.5)
H-6' (6.95)	H-2' (-2), H-2 (10.2), H-4 (0.5), H <sub>B</sub> -5 (1.4), H <sub>A</sub> -5 (-0.3)
H-2 (5.95)	H-2' (6.1), H-6' (7.2), H-4 (0.9)
H-4 (3.53)	H-2' (0.8), H-6' (0.2), H-2 (2.1), H <sub>B</sub> -5 (-1.2), H <sub>A</sub> -5 (6.3)
H <sub>B</sub> -5 (1.80)	H-2' (6.0), H-6' (4.0), H-4 (-1.9), H <sub>A</sub> -5 (31.4)
H <sub>A</sub> -5 (1.21)	H-2' (-1), H-6' (-0.6), H-4 (11), H <sub>B</sub> -5 (29.8)

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 14.16$  (Et- $\text{CH}_3$ ), 28.59 (C-5), 31.10 (C-4), 59.83 (Et- $\text{CH}_2$ ), 75.02 (Trityl-C), 101.12 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 107.92, 108.56 (2C; Pip-CH), 121.74, 123.01 (2C; C-2, Pip-CH), 126.63–129.59 (15C; Trityl-CH), 133.26 (Pip-C), 144.29 (3C; Trityl-C), 147.26, 147.61 (2C; Pip-C), 156.79 (C-3), 165.75 (C-1) ppm.

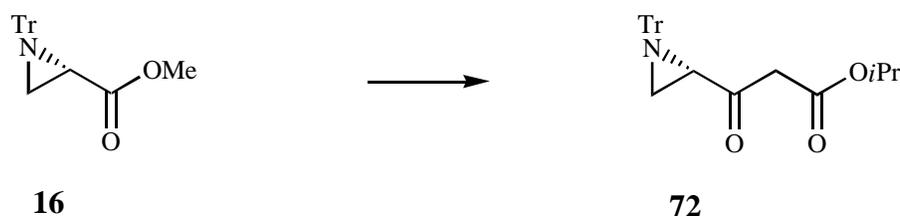
**MS** (70 eV, EI, 120°C):  $m/e = 503$  (M, 0.1), 260 (10.2), 259 (6.5), 244 (42.3), 243 (100), 241 (5.6), 228 (6.6), 216 (10.6), 166 (5.4), 165 (44.3).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3057$  (s), 2981 (s), 2899 (s), 1715 (s), 1626 (s), 1603 (s), 1488 (s), 1447 (s), 1398 (m), 1344 (m), 633 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Fragment ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NO}_4$ ) ber.: 260.0923  
gef.: 260.0922

$[\alpha]_D^{20} = -24.8^\circ$  ( $c = 0.23$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.4.2.5 (4S)-3-Oxo-4,5-(N-triphenylmethylepimino)-pentansäureisopropylester (**72**)



Zu einer Lösung von 30.9 ml Diisopropylamin (5 eq.) in 350 ml abs. THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Argon 147.4 ml *n*-BuLi-Lösung (1.6 m in *n*-Hexan) getropft. Man läßt 1 h bei  $0^\circ\text{C}$  reagieren und tropft anschließend 8.29 ml Essigsäureisopropylester (1.5 eq.) bei  $-78^\circ\text{C}$  hinzu. Um die Eigenkondensation gering zu halten, wird tief eingekühlt, sehr langsam gerührt und langsam zugetropft. Nach 1 h wird eine Lösung von 16.2 g Tritylaziridinester **16** (47.2 mmol) in 50 ml abs. THF zugetropft. Man läßt 3 h bei  $-78^\circ\text{C}$  reagieren, ehe die Reaktionsmischung mit Isopropanol versetzt wird. Es wird mit Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit EE extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat, Absaugen vom Feststoff und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (12:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 13.6 g Tritylaziridin- $\beta$ -ketoester **72** (32.9 mmol  $\cong$  70%) und geringe Mengen Acetessigsäureisopropylester (**76**).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.21$  (d,  $J = 6.3$  Hz, 6H; *iPr*- $\text{CH}_3$ ), 1.48 (d,  $J = 6.3$  Hz, 1H;  $\text{H}_A-5$ ), 2.11 (m, 1H; H-4), 2.28 (m, 1H;  $\text{H}_B-5$ ), 3.68 (s, 2H; H-2), 5.05 (m, 1H; *iPr*-CH), 7.12–7.56 (m, 15H, Trityl-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 21.63$  (2C; *iPr*- $\text{CH}_3$ ), 29.08 (C-5), 39.03 (C-4), 44.69 (C-2), 68.85 (*iPr*-CH), 74.43 (Trityl-C), 127.03–129.14 (15C; Trityl-CH), 143.20 (3C; Trityl-C), 166.63 (C-1), 201.37 (C-3) ppm.

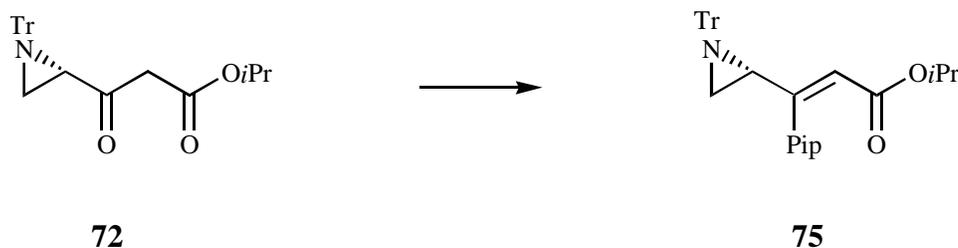
**MS** (70 eV, EI, 120°C):  $m/e = 413$  (M, 0.5), 370 (2.8), 336 (18.8), 294 (25.6), 271 (7.2), 244 (53.0), 243 (100), 241 (9.3), 228 (7.5), 165 (44.8).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 2982$  (m), 1740 (s), 1710 (s), 1490 (m), 1448 (m), 1106 (s), 1006 (m), 913 (m), 708 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak (C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>) ber.: 413.1991  
gef.: 413.1983

$[\alpha]_D^{20} = -83.2^\circ$  (c = 2.33; CHCl<sub>3</sub>)

### 3.4.2.6 (4*R*)-*E*-3-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-4,5-(*N*-triphenylmethylepimino)-2-pentensäureisopropylester (**75**)



Eine Lösung von 1.81 g Tritylaziridin- $\beta$ -ketoester **72** (4.37 mmol) in 22.0 ml abs. THF wird unter Argon auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe von 1.72 ml abs. Diisopropylamin (3 eq.) wird 15 min gerührt, ehe man langsam 2.21 ml Trifluormethansulfonsäureanhydrid (3 eq.) zutropft. Nach 2 h hat sich das Edukt komplett umgesetzt (DC-Kontrolle). Es wird bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 15.0 ml *N*-Methylpyrrolidon verdünnt und mit 91.1 mg Palladiumdibenzylidenacetone **64** (2 mol%) versetzt. Nach Zugabe von 107.8 mg Triphenylarsin (8 mol%) wird dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Man tropft 2.70 g Piperonylstannan **68** (1.5 eq.) in wenig abs. THF hinzu, gefolgt von 0.89 g trockenem Zinkchlorid (1.5 eq.) in 3.3 ml abs Diethylether und läßt langsam auf Raumtemperatur kommend 6 Tage reagieren. Diese Lösung wird auf 100 ml Diethylether gegeben und mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit 80 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird vom Feststoff abgesaugt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohöl mittels Säulenchromatographie gereinigt (20:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.93 g *E*-Tritylaziridinacrylester **75** (1.80 mmol  $\cong$  41%) und geringe Mengen *Z*-Piperonylbutensäureisopropylester **77**, der durch Stille-Kupplung mit dem als Verunreinigung vorliegenden Acetessigsäureisopropylester (**76**) entstanden ist.

Tritylaziridinacrylester **75**:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 1.20 (d, J = 6.3 Hz, 6H; *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.50 (d, J = 6.3 Hz, 1H; H<sub>A</sub>-5), 1.91 (m, 2H; H-4, H<sub>B</sub>-5), 4.97 (m, 1H; *i*Pr-CH), 5.93 (s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.32 (s, 1H; H-2), 6.61–6.80 (m, 3H; Pip-CH), 7.13–7.60 (m, 15H; Trityl-CH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR, DEPT (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = 21.72 (2C; *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 32.61 (C-5), 37.45 (C-4), 67.21 (*i*Pr-CH), 75.16 (Trityl-C), 100.96 (Pip-CH<sub>2</sub>), 107.80, 108.51 (2C; Pip-CH), 117.33 (C-2), 121.27 (Pip-CH), 126.81–129.46 (15C; Trityl-CH), 132.32 (Pip-C), 143.96 (3C; Trityl-C), 147.04, 147.24 (2C; Pip-C), 156.58 (C-3), 165.75 (C-1) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 180°C):  $m/e = 517$  (M, 0.3), 274 (3.1), 273 (3.1), 245 (2.2), 244 (20.8), 243 (100), 232 (3.4), 165 (11.4).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3056$  (w), 3019 (w), 2978 (m), 1717 (s), 1636 (w), 1489 (s), 1445 (s), 1240 (s), 1107 (s), 1038 (s), 708 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{NO}_4$ ) ber.: 517.2253  
gef.: 517.2256

$[\alpha]_D^{20} = -129.9^\circ$  ( $c = 1.47$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

Z-3-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-2-butensäureisopropylester (**77**):

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.12$  (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H;  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.10 (s, 3H; H-4), 4.88 (m, 1H;  $i\text{Pr-CH}$ ), 5.81 (s, 1H; H-2), 5.94 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.60–6.83 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

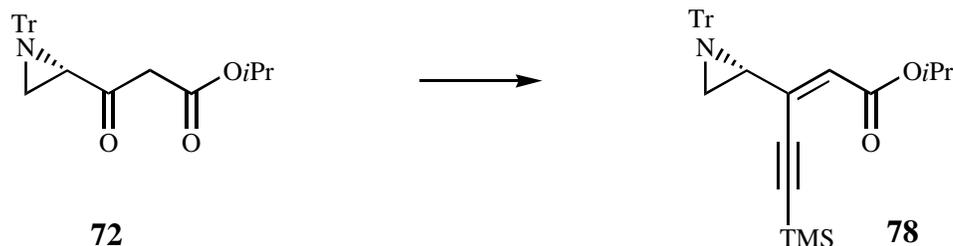
**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 21.62$  (2C;  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 26.95 (C-4), 66.99 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 100.95 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 107.82, 107.92 (2C; Pip-CH), 118.12 (C-2), 120.53 (Pip-CH), 134.39, 147.07, 147.42 (3C; Pip-C), 153.88 (C-3), 165.48 (C-1) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 50°C):  $m/e = 248$  (M, 100), 206 (78.4), 205 (17.5), 189 (53.6), 188 (20.9), 162 (22.3), 160 (11.6), 159 (12.5), 103 (18.2), 77 (10.9).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 2979$  (s), 2899 (m), 1708 (s), 1633 (m), 1606 (m), 1489 (s), 1241 (s), 1174 (s), 1108 (s), 1039 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ ) ber.: 248.1049  
gef.: 248.1046

### 3.4.2.7 (1'R)-E-5-Trimethylsilyl-3-(N-triphenylmethylaziridinyl)-2-penten-4-insäureisopropylester (**78**)



Eine Lösung von 1.99 g Tritylaziridin- $\beta$ -ketoester **72** (4.81 mmol) in 24.0 ml abs. THF wird unter Argon auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe von 1.89 ml abs. Diisopropylamin (3 eq.) wird 15 min gerührt, ehe man langsam 2.43 ml Trifluormethansulfonsäureanhydrid (3 eq.) zutropft. Nach 2 h hat sich das Edukt komplett umgesetzt (DC-Kontrolle). Es wird bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 15.0

ml N-Methylpyrrolidon verdünnt und mit 99.6 mg Palladiumdibenzylidenacetone **64** (2 mol%) versetzt. Nach Zugabe von 117.9 mg Triphenylarsin (8 mol%) wird dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend gibt man 3.73 g Trimethylsilylethynylstannan **69** (2 eq.) in wenig abs. THF hinzu, gefolgt von 0.98 g trockenem Zinkchlorid in 3.6 ml abs. Diethylether, und läßt 7 Tage auf Raumtemperatur kommend reagieren. Diese Lösung wird auf 50 ml Diethylether gegeben und mit 50 ml Wasser und 30 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase sechsmal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird abgesaugt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohöl mittels Säulenchromatographie gereinigt (12:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 1.03 g Alkynylacrylester **78** (2.09 mmol  $\cong$  44%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 0.31 (s, 9H; Si-CH<sub>3</sub>), 1.37 (d,  $J$  = 6.3 Hz, 6H; *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.64 (m, 1H; H<sub>A</sub>-3'), 1.86 (m, 1H; H-1'), 2.08 (m, 1H; H<sub>B</sub>-3'), 5.12 (m, 1H; *i*Pr-CH), 6.17 (s, 1H; H-2), 7.16–7.56 (m, 15H; Trityl-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR, DEPT}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = -0.26 (3C; Si-CH<sub>3</sub>), 17.50 (C-3'), 21.93 (C-1'), 36.75 (2C; *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 67.69 (*i*Pr-CH), 74.65 (Trityl-C), 100.11, 108.15 (2C; C-4, C-5), 124.82 (C-2), 126.75–129.37 (15C; Trityl-CH), 138.29 (C-3), 144.00 (3C; Trityl-C), 164.28 (C-1) ppm.

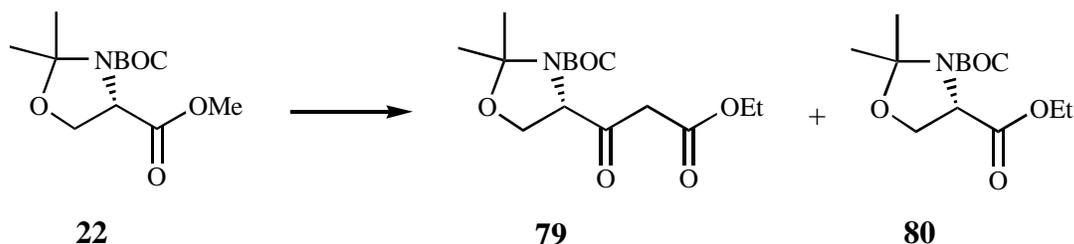
**MS** (70 eV, EI, 150°C):  $m/e$  = 450 (0.2), 244 (20.2), 243 (100), 241 (6.7), 239 (7.8), 228 (6.7), 215 (5.3), 166 (8.5), 165 (56.5), 43 (4.6).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3058 (w), 2930 (s), 2148 (w), 1723 (s), 1611 (m), 1448 (m), 1250 (s), 1109 (s), 844 (s), 708 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\alpha]_D^{20} = -47.2^\circ$  ( $c = 0.33$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.4.2.8 (4*S*)-4*N*,5*O*-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylisopropylidenazoxy)-3-oxopentansäureethylester (**79**)

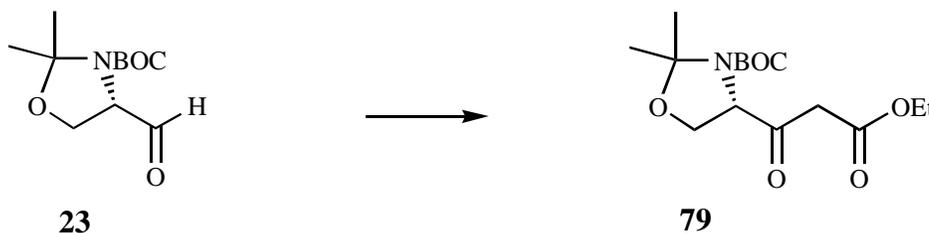
#### Methode A:



Zu einer Lösung von 6.3 ml Diisopropylamin (2.5 eq.) in 120 ml abs. THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Argon 27.6 ml *n*-BuLi-Lösung (1.6 m in *n*-Hexan) getropft. Man läßt 1 h bei  $0^\circ\text{C}$  reagieren und tropft anschließend 3.8 ml EE (2 eq.) bei  $-78^\circ\text{C}$  hinzu. Um die Eigenkondensation gering zu halten, wird tief eingekühlt, sehr langsam gerührt und langsam zugetropft. Nach 30

min wird eine Lösung von 5.0 g Garnerester **22** (19.3 mmol) in 50 ml abs. THF zugetropft. Man läßt über Nacht bei  $-78^{\circ}\text{C}$  reagieren, ehe die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht wird. Es wird mit Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit EE extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat, Absaugen vom Feststoff und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (7:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 3.5 g Garner- $\beta$ -ketoester **79** (11.1 mmol  $\cong$  58%) und 1.3 g Garnerethylester **80** (4.8 mmol  $\cong$  25%) neben geringen Mengen vom Edukt **22** und Acetessigsäureethylester.

### Methode B:



Zu einer Suspension von 1.35 g Zinnchlorid (12 mol%) und 8.2 g Diazoessigsäureethylester (**81**, 1.2 eq.) in 130 ml Methylenchlorid werden bei  $0^{\circ}\text{C}$  13.7 g Garneraldehyd **23** (59.8 mmol) in 50 ml Methylenchlorid getropft. Es wird 3 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  gerührt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu beobachten ist. Anschließend wird über Cellite abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 250 ml Diethylether aufgenommen und 13 mal mit 100 ml 0.1 m Natronlauge ausgeschüttelt. Die wässrigen Phasen werden mit 1 m Kaliumhydrogensulfat-Lösung angesäuert (pH-Wert 3) und mit 200 ml Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phasen über Magnesiumsulfat und Absaugen vom Feststoff wird das Solvens im Vakuum entfernt. Man erhält 7.6 g Garner- $\beta$ -ketoester **79** (24.1 mmol  $\cong$  40%).

### Garner- $\beta$ -ketoester **79**:

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.28 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H; Et- $\text{CH}_3$ ), 1.36–1.80 (m, 15H; Acetonid- $\text{CH}_3$ , BOC- $\text{CH}_3$ ), 3.55 (m, 2H; H-2), 3.96–4.29 (m, 4H; H-5, Et- $\text{CH}_2$ ), 4.40, 4.54 (2x m, 1H; H-4) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 13.96 (Et- $\text{CH}_3$ ), 23.50–25.96 (2C; Acetonid- $\text{CH}_3$ ), 28.12 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 45.46 (C-2), 61.31 (Et- $\text{CH}_2$ ), 65.17 (C-4), 65.35 (C-5), 81.10 (BOC-C), 95.21 (Ketal-C), 151.09 (BOC-CO), 166.70 (C-1), 201.08 (C-3) ppm.

**MS** (70 eV, EI,  $60^{\circ}\text{C}$ ):  $m/e$  = 315 (M, 1.0), 300 (2.0), 259 (2.8), 242 (2.7), 200 (31.6), 154 (16.6), 115 (7.8), 100 (60.2), 57 (100), 43 (11.8).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 2982 (s), 2938 (m), 1751 (s), 1712 (s), 1479 (m), 1458 (m), 1367 (s), 1172 (s), 849 (m), 769 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_6$ ) ber.: 315.1682  
gef.: 315.1692

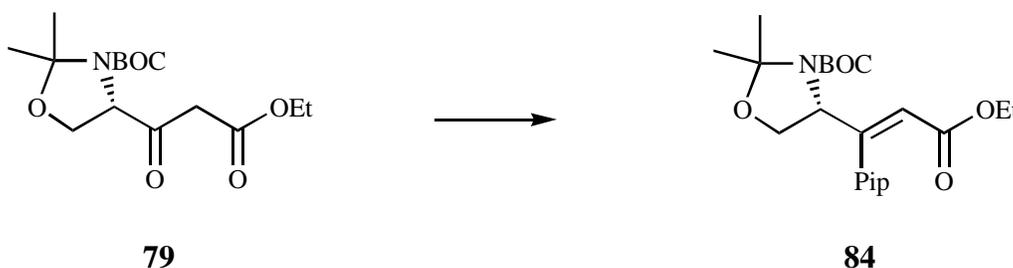
$[\alpha]_D^{20} = -56.8^\circ$  ( $c = 1.94$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

Garnerethylester **80**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 270 MHz):  $\delta = 1.24\text{--}1.74$  (m, 18H; Acetonid- $\text{CH}_3$ , BOC- $\text{CH}_3$ , Et- $\text{CH}_3$ ), 4.00-4.33 (m, 4H; H-3, Et- $\text{CH}_2$ ), 4.38, 4.49 (2x m, 1H; H-2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 13.97, 14.09$  (Et- $\text{CH}_3$ ), 24.22-25.86 (2C; Acetonid- $\text{CH}_3$ ), 28.16, 28.21 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 59.26 (C-2), 61.23 (Et- $\text{CH}_2$ ), 65.95, 66.23 (C-3), 80.10, 80.65 (BOC-C), 94.23, 94.87 (Ketal-C), 151.60, 152.40 (BOC-CO), 170.69, 171.13 (C-1) ppm.

### 3.4.2.9 (4*R*)-*E*-4*N*,5*O*-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylisopropylidenazoxy)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-pentensäureethylester (**84**)



Eine Lösung von 4.5 g Garner- $\beta$ -ketoester **79** (14.3 mmol) in 72.4 ml abs. THF wird unter Argon auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe von 4.7 ml abs. Diisopropylamin (2.5 eq.) wird 15 min gerührt, ehe man langsam 10.0 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid (2.5 eq.) zutropft. Nach 2 h hat sich das Edukt komplett umgesetzt (DC-Kontrolle). Es wird bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 43.4 ml *N*-Methylpyrrolidon verdünnt und mit 0.30 g Palladiumdibenzylidenacetone **64** (2 mol%) versetzt. Nach Zugabe von 0.35 g Triphenylarsin (8 mol%) wird dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Man tropft 6.0 g Piperonylstannan **68** (1 eq.) in wenig abs. THF hinzu, gefolgt von 2.4 g trockenes Zinkchlorid (1.2 eq.) in 8.7 ml abs Diethylether und läßt langsam auf Raumtemperatur kommend 3 Tage reagieren. Diese Lösung wird auf 80 ml Diethylether gegeben und mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit 80 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (6:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 3.8 g Acrylester **84** (9.1 mmol  $\cong$  64%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.01$  (m, 3H; Et- $\text{CH}_3$ ), 1.26-1.67 (m, 15H; Acetonid- $\text{CH}_3$ , BOC- $\text{CH}_3$ ), 3.67 (m, 1H;  $\text{H}_A$ -5), 3.91 (m, 3H;  $\text{H}_B$ -5, Et- $\text{CH}_2$ ), 4.45, 4.55 (2x m, 1H; H-4), 5.82 (m, 3H; H-2, Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.49-6.72 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 13.29, 13.73$  (Et- $\text{CH}_3$ ), 22.61–26.31 (2C; Acetonid- $\text{CH}_3$ ), 28.05 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 59.54 (Et- $\text{CH}_2$ ), 63.22, 63.49 (C-4), 66.46 (C-5), 80.04, 80.38 (BOC-C), 94.26, 94.74 (Ketal-C), 100.85 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 107.81, 108.30, 116.66 (3C; Pip-CH), 121.11 (C-2), 130.79, 147.14, 147.27 (3C; Pip-C), 151.39 (BOC-CO), 155.82, 156.05 (C-3), 165.31 (C-1) ppm.

MS (70 eV, EI, 70°C):  $m/e = 419$  (M, 20.6), 361 (4.0), 319 (32.2), 305 (23.7), 304 (26.1), 261 (47.3), 216 (18.3), 188 (17.0), 100 (29.8), 57 (100).

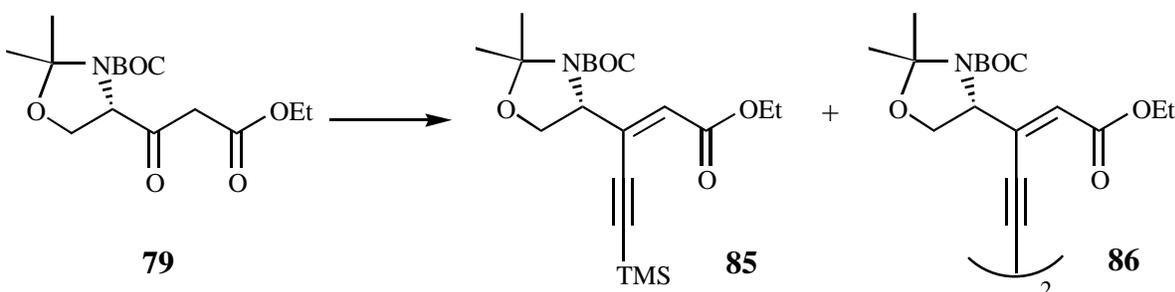
IR (KBr, Film):  $1/\lambda = 2979$  (s), 2935 (s), 1726 (s), 1701 (s), 1653 (m), 1490 (s), 1376 (s), 1365 (s), 856 (m), 770 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

Hochauflösende MS: Molpeak ( $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_7$ ) ber.: 419.1944  
gef.: 419.1945

EA:  $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_7$  ber.: C / H = 9.04  
gef.: C / H = 9.03

$[\alpha]_D^{20} = +48.9^\circ$  ( $c = 0.33$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.4.2.10 (1'R)-E-3-(2N,4O-N-t-Butyloxycarbonyl-3,3-dimethyloxazolidinyl)-5-trimethylsilyl-2-penten-4-insäureethylester (85)



Eine Lösung von 3.55 g Garner-β-ketoester **79** (11.2 mmol) in 56.0 ml abs. THF wird unter Argon auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe von 3.4 ml abs. Diisopropylamin wird 25 min gerührt, ehe man langsam 4.2 ml Trifluormethansulfonsäureanhydrid zutropft. Nach 2 h hat sich das Edukt komplett umgesetzt (DC-Kontrolle). Es wird bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 22.5 ml N-Methylpyrrolidon verdünnt und mit 0.24 g Palladiumdibenzylidenacetone **64** (2 mol%) versetzt. Nach Zugabe von 0.28 g Triphenylarsin (8 mol%) und 0.17 mg Kupfer-(I)-iodid wird dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend gibt man 3.18 g Trimethylsilylacetylen **70** (2 eq.) in wenig abs. THF hinzu und läßt 7 Tage auf Raumtemperatur kommend reagieren. Diese Lösung wird auf 200 ml Diethylether gegeben und mit 200 ml Wasser gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und das Rohöl mittels Kieselgelsäule gereinigt (10:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 1.40 g Alkynylacrylester **85** (3.6 mmol  $\cong$  32%), verunreinigt mit dem noch nicht umgesetzten Triflat **83** (gleicher Rf-Wert), und 0.85 g Alkindimer **86** (1.3 mmol  $\cong$  12%).

Alkinylacrylester **85**:

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 0.52 (s, 9H; Si-CH<sub>3</sub>), 1.60 (t, J = 7.0 Hz, 3H; Et-CH<sub>3</sub>), 1.66–2.04 (m, 15H; Acetonid-CH<sub>3</sub>, BOC-CH<sub>3</sub>), 4.25–4.58 (m, 4H; H-5', Et-CH<sub>2</sub>), 4.67, 4.82 (2x m, 1H; H-1'), 6.74 (s, 1H; H-2) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = -6.71 (3C; Si-CH<sub>3</sub>), 14.12 (Et-CH<sub>3</sub>), 23.97–26.37 (2C; Acetonid-CH<sub>3</sub>), 28.11 (3C; BOC-CH<sub>3</sub>), 60.23 (Et-CH<sub>2</sub>), 62.48 (C-1'), 67.47 (C-5'), 80.28 (BOC-C), 94.87 (Ketal-C), 99.62, 108.57 (2C; C-4, C-5), 124.82 (C-2), 143.13 (C-3), 151.39 (BOC-CO), 164.42 (C-1) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 60°C): m/e = 395 (M, 2.1), 332 (36.7), 281 (17.4), 280 (44.0), 208 (9.8), 165 (15.1), 100 (15.7), 73 (16.9), 57 (100), 41 (14.0).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 2981 (m), 2098 (w), 1706 (s), 1620 (w), 1375 (s), 1251 (s), 1208 (s), 1173 (s), 1097 (s), 848 (s) cm<sup>-1</sup>.

$[\alpha]_D^{20}$  = -48.5° (c = 2.00; CHCl<sub>3</sub>).

Alkindimer **86**:

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 1.05–1.78 (m, 36H; Acetonid-CH<sub>3</sub>, BOC-CH<sub>3</sub>, Et-CH<sub>3</sub>), 3.84–4.28 (m, 8H; H-5', Et-CH<sub>2</sub>), 4.36, 4.44 (2x m, 2H; H-1'), 6.17 (s, 2H; H-2, H-9) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = 14.04 (2C; Et-CH<sub>3</sub>), 23.36–25.74 (4C; Acetonid-CH<sub>3</sub>), 28.18, 28.56 (6C; BOC-CH<sub>3</sub>), 60.60 (2C; Et-CH<sub>2</sub>), 62.02 (2C; C-1'), 67.53 (2C; C-5'), 80.60, 81.00 (2C; BOC-C), 94.66, 95.13 (2C; Ketal-C), 127.33 (2C; C-2, C-9), 136.72 (2C; C-3, C-8), 151.30 (2C; BOC-CO), 164.07 (2C; C-1, C-10) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 120°C): m/e = 644 (M, 2.0), 200 (17.6), 146 (16.8), 100 (39.0), 85 (19.4), 84 (25.9), 83 (36.4), 59 (16.2), 57 (100), 41 (19.4), 29 (18.5).

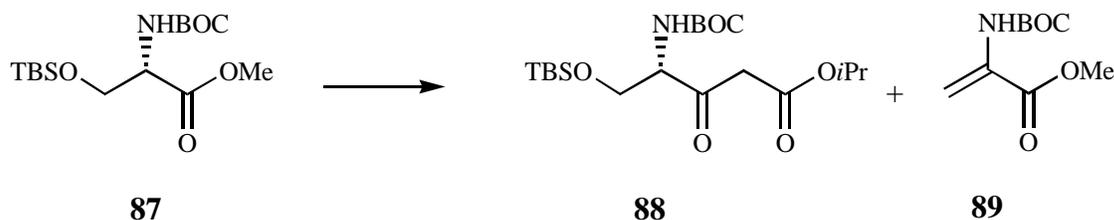
**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 2981 (s), 2937 (s), 1707 (s), 1617 (m), 1478 (m), 1376 (s), 1174 (s), 1097 (s), 850 (m), 757 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Hochauflösende MS:** Molpeak (C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>) ber.: 644.3309  
gef.: 644.3303

$[\alpha]_D^{20}$  = -55.5° (c = 2.51; CHCl<sub>3</sub>).



### 3.4.2.12 (4S)-5-*t*-Butyldimethylsilyloxy-4-(*N*-*t*-butyloxycarbonylamido)-3-oxopentansäureisopropylester (**88**)



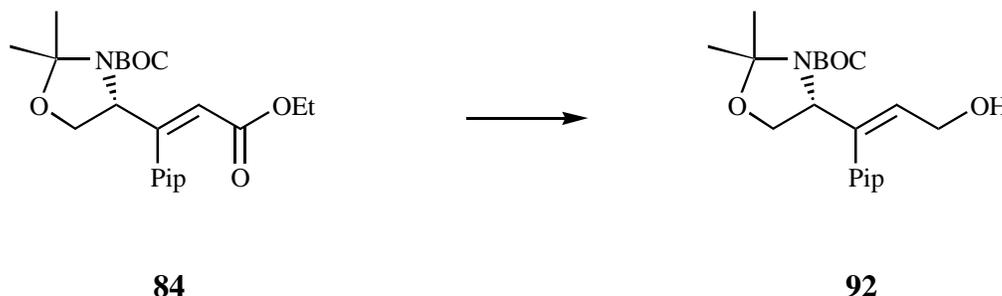
Zu einer Lösung von 2.1 ml Diisopropylamin (10 eq.) in 60 ml abs. THF werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Argon 9.4 ml *n*-BuLi-Lösung (1.6 m in *n*-Hexan) getropft. Man läßt 1 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  reagieren und tropft anschließend 1.8 ml Essigsäureisopropylester (10 eq.) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  hinzu. Um die Eigenkondensation gering zu halten, wird tief eingekühlt, sehr langsam gerührt und langsam zugegeben. Nach 30 min wird eine Lösung von 0.50 g BOC-Silylmethylester **87** (1.5 mmol) in 15 ml abs. THF zugegeben. Man läßt über Nacht langsam auftauend reagieren. Es wird mit 100 ml Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen, mit 1 m Kaliumhydrogensulfat-Lösung angesäuert (pH-Wert 2-3) und die wässrige Phase dreimal mit EE extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat, Absaugen vom Feststoff und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (6:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.14 g BOC-Silyl- $\beta$ -ketoester **88** (0.35 mmol  $\cong$  23%) neben größeren Mengen des Eliminierungsproduktes **89** und dem Acetessigsäureisopropylester **76**.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 0.00 (s, 6H; Si- $\text{CH}_3$ ), 0.81 (s, 9H;  $-\text{CH}_3$ ), 1.19 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 6H; *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.39 (s, 9H; BOC- $\text{CH}_3$ ), 3.50 (s, 2H; H-2), 3.73 (dd,  $J_1$  = 4.5 Hz,  $J_2$  = 10.5 Hz, 1H;  $\text{H}_A$ -5), 4.00 (dd,  $J_1$  = 3.3 Hz,  $J_2$  = 10.5 Hz, 1H;  $\text{H}_B$ -5), 4.34 (m, 1H; H-4), 4.98 (m, 1H; *i*Pr-CH), 5.35 (bd,  $J$  = 7.0 Hz, 1H;  $-\text{NH}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  =  $-5.73$  (2C; Si- $\text{CH}_3$ ), 18.07 (Si-C), 21.59 (2C; *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 25.67 (3C;  $-\text{CH}_3$ ), 28.21 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 45.15 (C-2), 61.15 (C-4), 63.04 (C-5), 68.89 (*i*Pr-CH), 79.89 (BOC-C), 155.16 (BOC-CO), 166.20 (C-1), 201.01 (C-3) ppm.

### 3.5 Synthesen der Claisen-Umlagerungs-Systeme

#### 3.5.1 (4*R*)-*E*-4*N*,5*O*-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylisopropylidenazoxy)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-penten-1-ol (**92**)



Zu einer Lösung von 5.2 g Acrylester **84** (12.4 mmol) in 24.7 ml abs. Diethylether werden unter Argon bei  $-20^{\circ}\text{C}$  22.7 ml DIBAH-Lösung (1.2 m in Toluol) getropft. Man läßt 3 h auf RT kommend reagieren. Nach Zugabe von 10 ml Methanol wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Es wird mit 1 m Kaliumhydrogencarbonat-Lösung angesäuert, bis sich der Niederschlag gelöst hat (maximal pH 2-3). Anschließend werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase viermal mit je 80 ml Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird vom Feststoff abgesaugt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (3:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 2.8 g Allylalkohol **92** (7.4 mmol  $\cong$  60%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.32\text{--}1.61$  (m, 15H; Acetonid- $\text{CH}_3$ , BOC- $\text{CH}_3$ ), 2.69 (bs, 1H; -OH), 3.66 (m, 1H;  $\text{H}_A\text{-5}$ ), 3.92 (m, 3H; H-1,  $\text{H}_B\text{-5}$ ), 4.45, 4.55 (2x m, 1H; H-4), 5.66 (t,  $J = 7.0$  Hz, 1H; H-2), 5.88 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.46-6.78 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

#### NOE-DS:

Eingestrahlt bei (ppm)	Beobachteter NOE (in %)
H-2 (5.66)	H-4 (6.8), H-1 (5), $\text{H}_A\text{-5}$ (0.5), 1-OH (3.4)
H-4 (4.55)	H-2' u. H-6' (15.8), H-2 (7.1), $\text{H}_B\text{-5}$ (6.7)
$\text{H}_A\text{-5}$ (3.66)	H-2' u. H-6' (7.3), H-2 (0.8), $\text{H}_B\text{-5}$ (29.2)
-OH (2.69)	H-2' u. H-6' (3.5), H-2 (4.4), H-1 (-7.8)

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 22.94\text{--}26.24$  (2C; Acetonid- $\text{CH}_3$ ), 28.31 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 59.66 (C-1), 62.59, 62.84 (C-4), 67.16 (C-5), 79.83, 80.52 (BOC-C), 94.15, 94.54 (Ketal-C), 100.91 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 107.96, 109.32, 122.29 (3C; Pip-CH), 126.02, 126.51 (C-2), 131.11, 140.90, 141.42 (3C; Pip-C), 146.84, 147.41 (C-3), 151.88, 152.32 (BOC-CO) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 120°C):  $m/e = 377$  (M, 4.4), 202 (20.7), 178 (13.8), 177 (39.8), 144 (19.3), 100 (23.2), 58 (12.0), 57 (100), 41 (14.3).

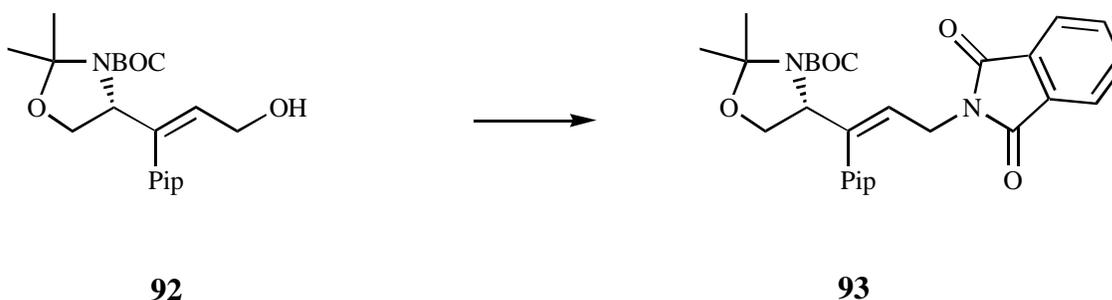
**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3445$  (sb), 2980 (s), 2934 (s), 2878 (s), 2249 (w), 1698 (s), 1606 (m), 1489 (s), 1437 (s), 933 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_6$ ) ber.: 377.1838  
gef.: 377.1837

**EA:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_6$  ber.: C / H = 8.83  
gef.: C / H = 8.87

$[\alpha]_D^{20} = +55.3^\circ$  ( $c = 2.28$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.5.2 (4R)-E-4N,5O-(N-*t*-Butyloxycarbonylisopropylidenazoxy)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-1-phthalimido-2-penten (93)



Eine Lösung von 200 mg Allylalkohol **92** (0.53 mmol), 190 mg Triphenylphosphin und 90 mg Phthalimid in 2.0 ml abs. THF wird unter Argon auf 0°C gekühlt. Nach Zugabe von 0.09 ml Diethylazodicarboxylat läßt man 3 h auf Raumtemperatur kommend reagieren. Es wird mit 10 ml *n*-Hexan verdünnt und nach 1 h vom entstandenen Niederschlag abfiltriert. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (6:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 260 mg Allylphthalimid **93** (0.51 mmol  $\cong$  96%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.28\text{--}1.63$  (m, 15H; Acetonid- $\text{CH}_3$ , BOC- $\text{CH}_3$ ), 3.78 (m, 1H;  $\text{H}_A\text{-5}$ ), 3.97 (m, 1H;  $\text{H}_B\text{-5}$ ), 4.22 (m, 2H; H-1), 4.48, 4.60 (2x m, 1H; H-4), 5.52, 5.68 (2x m, 1H; H-2), 5.96 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.64-6.90 (m, 3H; Pip-CH), 7.62-7.92 (m, 4H; Phth-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 22.92$ , 25.86 (2C; Acetonid- $\text{CH}_3$ ), 28.22 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 36.53 (C-1), 62.91 (C-4), 67.04 (C-5), 79.81 (BOC-C), 94.64 (Ketal-C), 101.02 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 108.33, 109.30 (2C; Pip-CH), 120.79, 122.43 (2C; C-2, Pip-CH), 123.06 (2C; Phth-CH), 130.80 (Pip-C), 132.09 (2C; Phth-CH), 133.82 (2C; Phth-CH), 142.89 (C-3), 147.04, 147.57 (2C; Pip-C), 151.92 (BOC-CO), 167.69 (2C; Phth-CO) ppm.

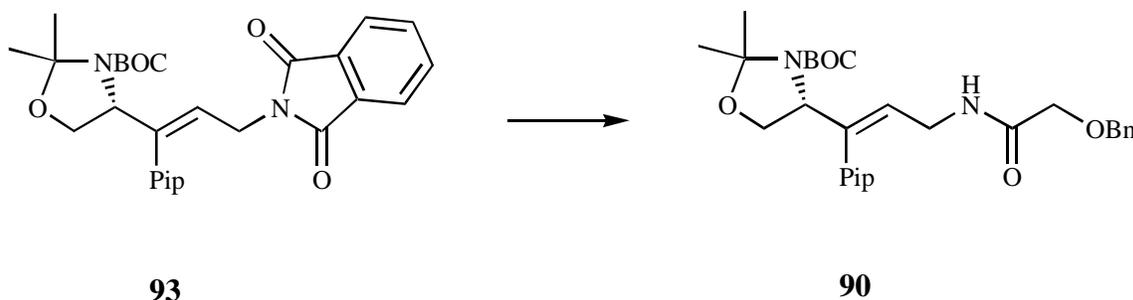
**MS** (70 eV, EI, 160°C):  $m/e = 506$  (M, 7.9), 450 (16.6), 331 (21.5), 307 (29.0), 246 (15.2), 160 (62.5), 147 (41.0), 104 (25.1), 100 (62.8), 76 (15.4), 58 (15.4), 57 (100).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3470$  (w), 3205 (s), 2980 (s), 2933 (s), 2779 (w), 1773 (s), 1752 (s), 1697 (s), 1606 (m), 715 (s), 531 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_7$ ) ber.: 506.2053  
gef.: 506.2058

$[\alpha]_D^{20} = +21.2^\circ$  ( $c = 2.91$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.5.3 (4*R*)-*E*-1-Benzyloxyacetamido-4*N*,5*O*-(*N*-*t*-butyloxycarbonylisopropylidenazoxy)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-penten (**90**)



Eine Lösung von 1.6 g Allylphthalimid **93** (3.16 mmol) in 33.0 ml Ethanol wird bei RT mit 0.98 ml 80%igen Hydrazin-Hydrat versetzt und über Nacht gerührt. Es wird vom Niederschlag abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt. Der weiße Feststoff wird zweimal mit abs. THF azeotrop getrocknet und anschließend in 13.0 ml abs. THF aufgenommen. Man versetzt unter Argon bei 0°C mit 2.9 ml Triethylamin und 1.9 g Benzyloxyessigsäurechlorid und läßt 8 h auf RT kommend reagieren. Es wird mit 8%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wird viermal mit 10 ml Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (3:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 1.5 g Benzyloxyacetamid **90** (2.86 mmol  $\cong$  91%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.33$ – $1.64$  (m, 15H; Acetonid- $\text{CH}_3$ , BOC- $\text{CH}_3$ ), 3.76 (m, 1H;  $\text{H}_A$ -5), 3.96 (m, 3H;  $\text{H}_B$ -5, Ac- $\text{CH}_2$ ), 4.13 (m, 2H; H-1), 4.52 (m, 3H; H-4, Bn- $\text{CH}_2$ ), 5.53 (m, 1H; H-2), 5.98 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.43–6.84 (m, 4H; -NH, Pip-CH), 7.20–7.42 (m, 5H; Bn-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 20.91$ – $25.86$  (2C; Acetonid- $\text{CH}_3$ ), 28.32 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 37.24 (C-1), 62.79 (C-4), 67.11 (C-5), 69.33 (Ac- $\text{CH}_2$ ), 73.14 (Bn- $\text{CH}_2$ ), 79.76 (BOC-C), 94.62 (Ketal-C), 101.01 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 108.29, 109.03 (2C; Pip-CH), 122.17, 122.98 (2C; C-2, Pip-CH), 126.86–128.51 (5C; Bn-CH), 132.88, 134.00 (2C; Bn-C, Pip-C), 143.05 (C-3), 147.04, 147.65 (2C; Pip-C), 152.00 (BOC-CO), 169.09 (Ac-CO) ppm.

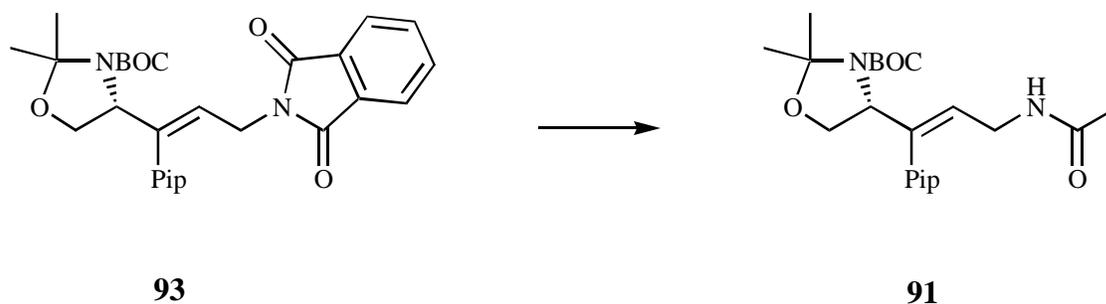
**MS** (70 eV, EI, 160°C):  $m/e = 524$  (M, 8.8), 246 (21.8), 202 (18.3), 201 (80.0), 115 (39.6), 100 (65.8), 91 (100), 72 (38.1), 57 (40.7), 29 (18.1).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3424$  (m), 3331 (mb), 2978 (s), 2933 (s), 2179 (w), 1695 (s), 1236 (s), 1038 (s), 755 (m), 698 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_7$ ) ber.: 524.2523  
gef.: 524.2522

$[\alpha]_D^{20} = +13.9^\circ$  ( $c = 0.07$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.5.4 (4*R*)-*E*-1-Acetamido-4*N*,5*O*-(*N*-*t*-butyloxycarbonylisopropylidenazoxy)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-penten (**91**)



Eine Lösung von 310 mg Allylphthalimid **93** (0.61 mmol) in 2.4 ml Ethanol wird bei RT mit 0.15 ml 80%igen Hydrazin-Hydrat versetzt und über Nacht gerührt. Es wird vom Niederschlag abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt. Der weiße Feststoff wird zweimal mit abs. THF azeotrop getrocknet und anschließend in 5.0 ml abs. THF aufgenommen. Man versetzt unter Argon bei 0°C mit 0.34 ml Triethylamin und 0.24 ml Acetanhydrid und läßt über Nacht auf RT kommend reagieren. Es wird mit 5%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit 10 ml Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (2:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 220 mg Allylacetamid **91** (0.53 mmol  $\cong$  87%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.36$ – $1.72$  (m, 15H; Acetonid- $\text{CH}_3$ , BOC- $\text{CH}_3$ ), 1.91 (s, 3H; Ac- $\text{CH}_3$ ), 3.75 (m, 3H; H-1,  $\text{H}_A$ -5), 3.98 (m, 1H;  $\text{H}_B$ -5), 4.48, 4.60 (2x m, 1H; H-4), 5.55 (m, 1H; H-2), 5.95 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.04, 6.16 (2x bs, 1H; -NH), 6.52–6.86 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 22.79$  (Ac- $\text{CH}_3$ ), 24.27–26.09 (2C; Acetonid- $\text{CH}_3$ ), 28.16 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 37.90 (C-1), 62.55, 62.80 (C-4), 67.04 (C-5), 79.61, 80.20 (BOC-C), 93.99, 94.37 (Ketal-C), 100.85 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 108.14–109.16 (2C; Pip-CH), 121.91–122.97 (2C; C-2, Pip-CH), 130.61, 130.84 (Pip-C), 142.28 (C-3), 146.81, 147.83 (2C; Pip-C), 152.03 (BOC-CO), 169.75 (Ac-CO) ppm.

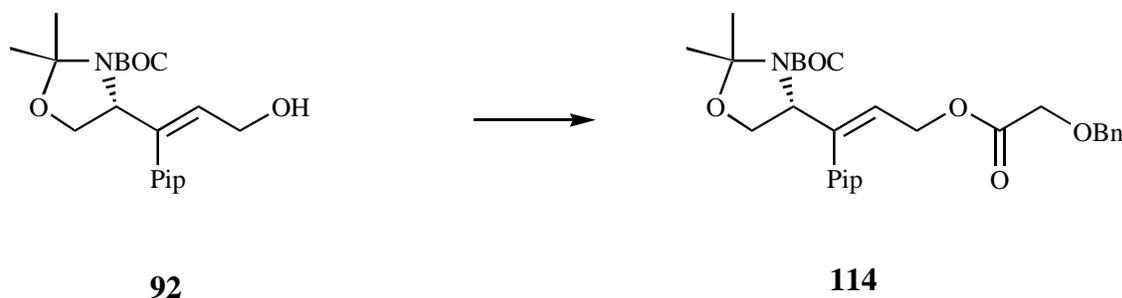
**MS** (70 eV, EI, 150°C):  $m/e = 418$  (M, 20.1), 318 (30.2), 246 (33.9), 243 (35.5), 219 (40.3), 201 (31.1), 200 (41.8), 160 (33.6), 100 (37.2), 57 (100).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3290$  (mb), 2979 (m), 1726 (w), 1698 (s), 1654 (s), 1549 (m), 1489 (s), 1366 (s), 1236 (s), 788 (s), 764 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$ ) ber.: 418.2104  
gef.: 418.2103

$[\alpha]_D^{20} = -33.5^\circ$  ( $c = 2.74$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.5.5 (4*R*)-*E*-1-Benzyloxyacetoxy-4*N*,5*O*-(*N*-*t*-butyloxycarbonylisopropylidenazoxy)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-penten (114)



1.0 g Allylkohol **92** (2.67 mmol) werden in 15.0 ml abs. THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Man versetzt unter Argon mit 0.74 ml Triethylamin und 0.99 g Benzyloxyessigsäurechlorid und läßt 8 h auf RT kommend reagieren. Es wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wird viermal mit 5 ml Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (6:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 1.30 g Benzyloxyessigsäureallylester **114** (2.47 mmol  $\cong$  93%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.32$ – $1.69$  (m, 15H; Acetonid- $\text{CH}_3$ , BOC- $\text{CH}_3$ ), 3.75 (m, 1H;  $\text{H}_A$ -5), 3.98 (m, 1H;  $\text{H}_B$ -5), 4.06 (s, 2H; Ac- $\text{CH}_2$ ), 4.45–4.73 (m, 5H; H-1, H-4, Bn- $\text{CH}_2$ ), 5.69 (m, 1H; H-2), 5.97 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.56–6.87 (m, 3H; Pip-CH), 7.25–7.44 (m, 5H; Bn-CH) ppm.

#### NOE-DS:

Eingestrahlt bei (ppm)	Beobachteter NOE (in %)
H-2' u. H-6' (6.71)	H-1 u. H-4 (7.4), $\text{H}_A$ -5 (1.6), $-\text{CH}_3$ (1.6)
H-2 (5.69)	H-1 u. H-4 (13.1), $-\text{CH}_3$ (3.2)
$\text{H}_B$ -5 (3.98)	H-2' u. H-6' (-3), H-1 u. H-4 (12.7), $\text{H}_A$ -5 (28.2), $-\text{CH}_3$ (4.2)
$\text{H}_A$ -5 (3.75)	H-2' u. H-6' (8.6), $\text{H}_B$ -5 (32.9)

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 20.95\text{--}26.43$  (2C; Acetonid- $\text{CH}_3$ ), 28.31 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 62.20 (C-1), 62.63 (C-4), 67.01 (2C; C-5, Ac- $\text{CH}_2$ ), 73.20 (Bn- $\text{CH}_2$ ), 79.92 (BOC-C), 94.69 (Ketal-C), 101.08 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 108.31, 108.87 (2C; Pip-CH), 120.30, 122.15 (2C; C-2, Pip-CH), 127.91-128.39 (5C; Bn-CH), 130.56 (Pip-CH), 137.00 (Bn-C), 144.96 (C-3), 147.28, 147.65 (2C; Pip-C), 152.20 (BOC-CO), 169.96 (Ac-CO) ppm.

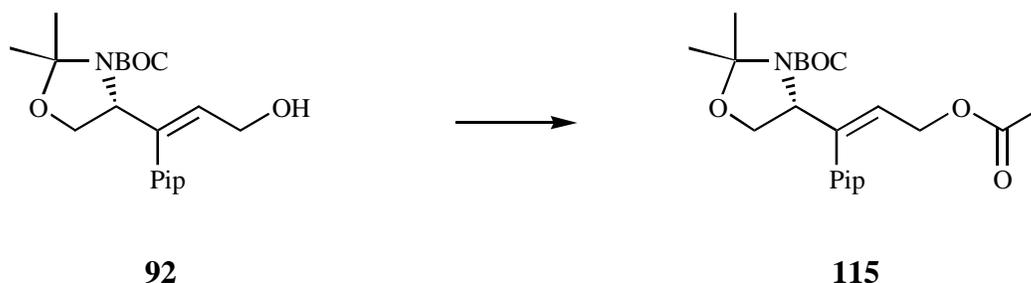
**MS** (70 eV, EI, 150°C):  $m/e = 525$  (M, 4.3), 470 (25.8), 469 (88.0), 244 (27.1), 177 (28.2), 160 (28.2), 159 (30.2), 100 (58.8), 91 (100), 57 (92.9).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 2978$  (m), 2934 (m), 1754 (m), 1698 (s), 1606 (w), 1489 (m), 1437 (m), 1377 (s), 1365 (s), 1237 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{NO}_8$ ) ber.: 525.2363  
gef.: 525.2366

$[\alpha]_D^{20} = +47.4^\circ$  ( $c = 2.64$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.5.6 (4*R*)-*E*-1-Acetoxy-4*N*,5*O*-(*N*-*t*-butyloxycarbonylisopropylidenazoxy)-3-(3,4-methylendioxyphenyl)-2-penten (**115**)



1.0 g Allylalkohol **92** (2.67 mmol) werden in 15.0 ml abs. THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Man versetzt unter Argon mit 0.74 ml Triethylamin und 0.55 g Acetanhydrid und läßt 8 h auf RT kommend reagieren. Es wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit 5 ml Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und das Rohöl durch Säulenchromatographie gereinigt (6:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.92 g Allylacetat **115** (2.19 mmol  $\cong$  82%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.36\text{--}1.70$  (m, 15H; Acetonid- $\text{CH}_3$ , BOC- $\text{CH}_3$ ), 2.00 (s, 3H; Ac- $\text{CH}_3$ ), 3.74 (m, 1H;  $\text{H}_A\text{-5}$ ), 3.98 (m, 1H;  $\text{H}_B\text{-5}$ ), 4.51 (m, 3H; H-1, H-4), 5.66 (m, 1H; H-2), 6.00 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.53-6.88 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 22.87\text{--}25.94$  (3C; Acetonid- $\text{CH}_3$ , Ac- $\text{CH}_3$ ), 28.33 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 61.93 (C-1), 62.64 (C-4), 67.11 (C-5), 79.96 (BOC-C), 94.70 (Ketal-C), 101.10 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 108.34, 108.96 (2C; Pip-CH), 120.84, 122.20 (2C; C-2, Pip-CH), 130.75 (Pip-C), 144.24 (C-3), 147.24, 147.66 (2C; Pip-C), 152.40 (BOC-CO), 170.74 (Ac-CO) ppm.

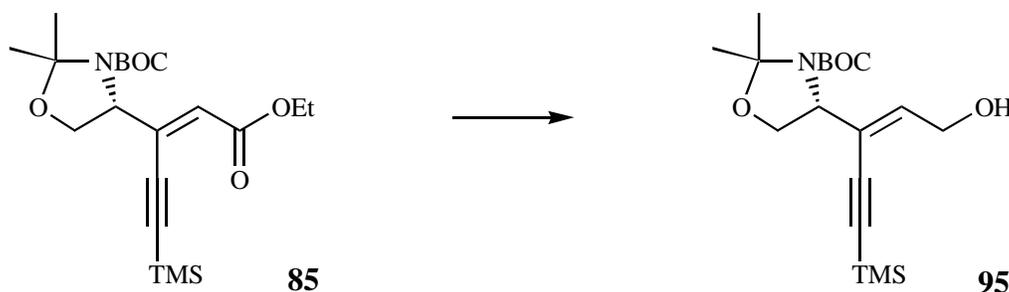
**MS** (70 eV, EI, 100°C):  $m/e = 419$  (M, 21.5), 363 (56.8), 244 (59.4), 220 (48.9), 202 (28.3), 177 (31.3), 160 (22.5), 147 (21.6), 100 (82.0), 57 (100).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 2979$  (m), 1739 (s), 1699 (s), 1489 (m), 1437 (m), 1377 (s), 1237 (s), 1172 (m), 1088 (m), 1039 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_7$ ) ber.: 419.1944  
gef.: 419.1945

$[\alpha]_D^{20} = +68.1^\circ$  ( $c = 1.44$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.5.7 (1'R)-E-3-(2N,4O-N-t-Butyloxycarbonyl-3,3-dimethyloxazolidinyl)-1-trimethylsilyl-3-penten-1-in-5-ol (**95**)



Zu einer Lösung von 1.3 g Alkynylacrylester **85** (3.29 mmol) in 13.4 ml abs. Diethylether werden unter Argon bei  $-50^\circ\text{C}$  6.12 ml DIBAH-Lösung (1.2 m in Toluol) getropft. Man läßt 2 h auf Raumtemperatur kommend reagieren. Nach Zugabe von 0.3 ml Methanol, 0.12 ml Wasser und 6 Spatelspitzen Kalium-Natriumtartrat wird über Nacht gerührt. Anschließend wird vom Feststoff abfiltriert und der Niederschlag sorgfältig viermal mit 80 ml EE extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (4:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.6 g Alkynylallylalkohol **95** (1.70 mmol  $\cong$  52%) und 0.2 g Trifluormethansulfonyloxy-2-pentenol **99** (0.49 mmol), das durch Reduktion des bei der Stille-Kupplung nicht umgesetzten Triflats **83** entsteht.

Alkynylallylalkohol **95**:

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 0.14$  (s, 9H; Si- $\text{CH}_3$ ), 1.29–1.64 (m, 15H; Acetonid- $\text{CH}_3$ , BOC- $\text{CH}_3$ ), 2.39 (bs, 1H; -OH), 3.88 (m, 1H;  $\text{H}_A$ -5'), 4.02 (m, 1H;  $\text{H}_B$ -5'), 4.24, 4.36 (2x m, 3H; H-5, H-1'), 5.96 (m, 1H; H-4) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = -0.47$ ,  $-0.26$  (3C; Si- $\text{CH}_3$ ), 24.29–26.11 (2C; Acetonid- $\text{CH}_3$ ), 28.29 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 61.05 (C-5), 61.44 (C-1'), 67.47, 67.72 (C-5'), 79.85, 80.47 (BOC-C), 94.18, 94.59 (Ketal-C), 99.58, 123.61, 124.57 (3C; C-1, C-2, C-3), 137.55, 137.71 (C-4), 151.72 (BOC-CO) ppm.

**NOE-DS:**

Eingestrahlt bei (ppm)	Beobachteter NOE (in %)
H-4 (5.96)	H-5 u. H-1' (18.6), 5-OH (2.8)
H-5 u. H-1' (4.36)	H-4 (8.8), H <sub>B</sub> -5' (2.3), 5-OH (-6.3)
H-5 u. H-1' (4.24)	H-4 (25), H <sub>B</sub> -5' (15.9), 5-OH (-2.6)
H <sub>B</sub> -5' (4.02)	H-5 u. H-1' (9.9), H <sub>A</sub> -5' (28.7)
H <sub>A</sub> -5' (3.88)	H-4 (0.6), H <sub>B</sub> -5' (24.1), 5-OH (-2.2)
5-OH (2.39)	H-4 (2.6), H-5 u. H-1' (-9.1)

**MS** (70 eV, EI, 80°C): m/e = 353 (M, 1.0), 338 (1.1), 297 (14.2), 238 (20.7), 220 (30.7), 178 (17.5), 100 (27.8), 75 (21.2), 73 (46.4), 57 (100).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3451$  (mb), 2979 (s), 2146 (m), 1703 (s), 1478 (m), 1456 (m), 1366 (s), 1251 (s), 1173 (s), 844 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{Si}$ ) ber.: 353.2022  
gef.: 353.2024

$[\alpha]_D^{20} = -30.3^\circ$  (c = 1.76;  $\text{CHCl}_3$ ).

(4*S*)-*E*-4*N*,5*O*-(*N-t*-Butyloxycarbonylisopropylidenazoxy)-3-trifluormethylsulfonyloxy-2-penten-1-ol (**99**):

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.27$ – $1.68$  (m, 15H; Acetonid- $\text{CH}_3$ , BOC- $\text{CH}_3$ ), 2.80 (bs, 1H; -OH), 3.96 (m, 2H; H-5), 4.24 (m, 2H; H-1), 4.48 (m, 1H; H-4), 5.68 m, 1H; H-2) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 22.72$ – $26.74$  (2C; Acetonid- $\text{CH}_3$ ), 28.10, 28.22 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 56.46 (C-1), 58.20 (C-4), 65.90 (C-5), 81.10, 81.50 (BOC-C), 94.96 (Ketal-C), 115.72 (C-2), 146.68 (C-3), 151.30 (BOC-CO) ppm.

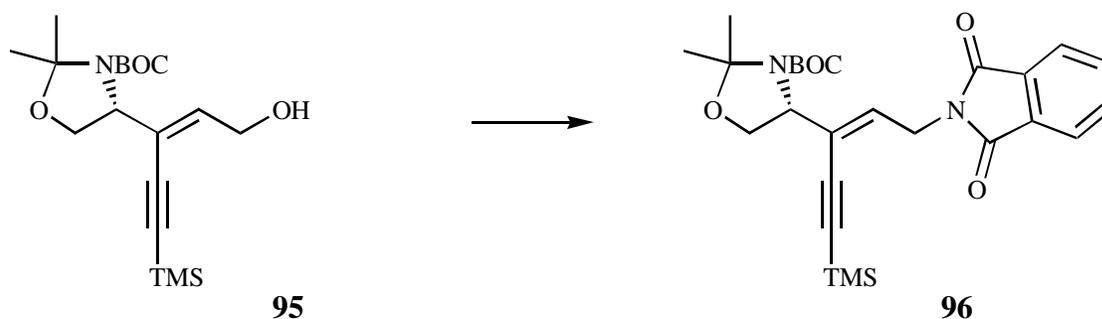
**MS** (70 eV, EI, 80°C): m/e = 390 (3.1), 332 (7.1), 290 (65.7), 216 (12.4), 169 (24.5), 157 (16.3), 86 (9.6), 84 (16.2), 83 (9.9), 57 (100).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3454$  (mb), 2983 (m), 1706 (s), 1456 (m), 1368 (s), 1216 (s), 1141 (s), 941 (m), 890 (m), 600 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Fragment ( $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_7\text{F}_3\text{S}$ ) ber.: 390.0834  
gef.: 390.0833

$[\alpha]_D^{20} = -15.5^\circ$  (c = 3.79;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.5.8 (1'R)-E-3-(2N,4O-N-*t*-Butyloxycarbonyl-3,3-dimethyloxazolidinyl)-5-phthalimido-1-trimethylsilyl-3-penten-1-in (**96**)



Eine Lösung von 300 mg Alkynylallylalkohol **95** (0.85 mmol), 310 mg Triphenylphosphin und 150 mg Phthalimid in 3.4 ml abs. THF wird unter Argon auf 0°C gekühlt. Nach Zugabe von 0.16 ml Diethylazodicarboxylat läßt man 7 h auf Raumtemperatur kommend reagieren. Es wird mit 3 Volumenanteile *n*-Hexan verdünnt und nach 3 h vom entstandenen Niederschlag abfiltriert. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt *via* Säulenchromatographie gereinigt (5:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 310 mg Alkynylallylphthalimid **96** (0.64 mmol  $\cong$  75%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 0.18 (s, 9H; Si-CH<sub>3</sub>), 1.20–1.77 (m, 15H; Acetonid-CH<sub>3</sub>, BOC-CH<sub>3</sub>), 3.92 (m, 1H; H<sub>A</sub>-5'), 4.02 (m, 1H; H<sub>B</sub>-5'), 4.25, 4.39 (2x m, 1H; H-1'), 4.53 (d, J = 6.3 Hz, 2H; H-5), 5.87 (t, J = 6.3 Hz, 1H; H-4), 7.69, 7.83 (2x m, 4H; Phth-CH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = -0.23 (3C; Si-CH<sub>3</sub>), 24.30, 25.39 (2C; Acetonid-CH<sub>3</sub>), 28.20 (3C; BOC-CH<sub>3</sub>), 37.48 (C-5), 61.39 (C-1'), 67.81 (C-5'), 79.90 (BOC-C), 94.70 (Ketal-C), 99.52 (Alkin-C), 123.26 (2C; Phth-CH), 126.80, 128.00 (2C; Alkin-C, C-3), 131.64 (C-4), 132.11 (2C; Phth-C), 133.96 (2C; Phth-CH), 151.90 (BOC-CO), 167.70 (2C; Phth-CO) ppm.

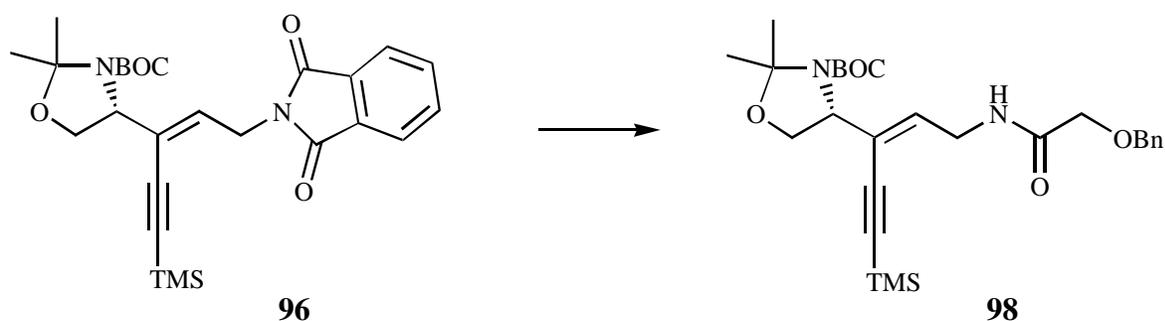
**MS** (70 eV, EI, 120°C): *m/e* = 482 (M, 1.5), 426 (36.3), 368 (25.0), 367 (76.3), 204 (18.5), 160 (27.5), 130 (14.3), 100 (33.4), 73 (47.1), 57 (100).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3474 (m), 2979 (s), 2146 (m), 1775 (s), 1707 (s), 1615 (m), 1252 (s), 846 (s), 721 (s), 530 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Hochauflösende MS:** Molpeak (C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Si) ber.: 482.2237  
gef.: 482.2236

$[\alpha]_D^{20}$  = -37.8° (c = 0.46; CHCl<sub>3</sub>).

### 3.5.9 (1'R)-E-5-Benzyloxyacetamido-3-(2N,4O-N-t-butylloxycarbonyl-3,3-dimethyloxazolidinyl)-1-trimethylsilyl-3-penten-1-in (98)



Eine Lösung von 0.29 g Alkynylallylphthalimid **96** (0.60 mmol) in 5.0 ml Ethanol wird bei RT mit 0.15 ml 80%igen Hydrazin-Hydrat versetzt und 3 h gerührt. Es wird vom Niederschlag abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt. Der weiße Feststoff wird zweimal mit abs. THF azeotrop getrocknet und anschließend in 5.0 ml abs. THF aufgenommen. Man versetzt unter Argon bei 0°C mit 0.17 ml Triethylamin und 0.22 g Benzyloxyessigsäurechlorid und läßt über Nacht auf RT kommend reagieren. Es wird mit ges. Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit 5 ml Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (2:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.29 g Alkynylallylbenzyloxyacetamid **98** (0.58 mmol  $\cong$  97%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 0.17 (s, 9H; Si-CH<sub>3</sub>), 1.29–1.68 (m, 15H; Acetonid-CH<sub>3</sub>, BOC-CH<sub>3</sub>), 3.82–4.27 (m, 4H; H-5', Ac-CH<sub>2</sub>), 4.32–4.66 (m, 5H; H-5, H-1', Bn-CH<sub>2</sub>), 5.81 (m, 1H; H-4), 6.69 (m, 1H; -NH), 7.20–7.43 (m, 5H; Bn-CH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = -0.26 (3C; Si-CH<sub>3</sub>), 24.23, 25.39 (2C; Acetonid-CH<sub>3</sub>), 28.29 (3C; BOC-CH<sub>3</sub>), 38.26 (C-5), 61.33 (C-1'), 69.42, 70.54 (2C; C-5', Ac-CH<sub>2</sub>), 73.51 (Bn-CH<sub>2</sub>), 79.81 (BOC-C), 95.03 (Ketal-C), 127.12 (C-3), 127.96–128.56 (5C; Bn-CH), 133.73 (Bn-C), 134.62 (C-4), 150.08 (BOC-CO), 169.28 (Ac-CO) ppm.

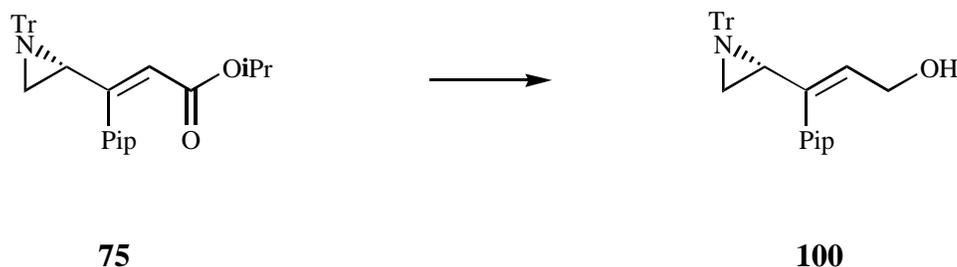
**MS** (70 eV, EI, 150°C): *m/e* = 501 (M, 0.7), 444 (14.2), 235 (12.3), 176 (13.5), 105 (12.5), 100 (26.8), 91 (100), 73 (26.4), 59 (14.8), 57 (83.1).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3415 (m), 3357 (m), 2979 (m), 2146 (w), 1699 (s), 1533 (s), 1367 (s), 1252 (s), 1102 (s), 847 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Hochauflösende MS:** Molpeak (C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Si) ber.: 500.2707  
gef.: 500.2706

$[\alpha]_D^{20} = -29.2^\circ$  (c = 0.32; CHCl<sub>3</sub>).

### 3.5.10 (4*R*)-*E*-3-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-4,5-(*N*-triphenylmethylepipimino)-2-penten-1-ol (**100**)



Zu einer Lösung von 0.93 g *E*-Aziridinacrylester **75** (1.80 mmol) in 7.2 ml abs. Diethylether werden unter Argon bei  $-20^{\circ}\text{C}$  3.3 ml DIBAH-Lösung (1.2 m in Toluol) getropft. Man läßt 3 h auf RT kommend reagieren. Nach Zugabe von 4 ml Methanol wird mit ges. Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Es wird mit 1 m Kaliumhydrogencarbonat-Lösung angesäuert, bis sich der Niederschlag gelöst hat (maximal pH 2-3). Anschließend werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase viermal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wird vom Feststoff abgesaugt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (4:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.59 g *E*-Aziridinallylalkohol **100** (1.28 mmol  $\cong$  71%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.34 (d,  $J$  = 6.3 Hz, 1H;  $\text{H}_A-5$ ), 1.72 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H;  $\text{H}_B-5$ ), 1.84 (m, 1H;  $\text{H}-4$ ), 1.96 (bs, 1H;  $-\text{OH}$ ), 4.16 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 2H;  $\text{H}-1$ ), 5.92 (s, 2H;  $\text{Pip-CH}_2$ ), 6.05 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 1H;  $\text{H}-2$ ), 6.56–6.82 (m, 3H;  $\text{Pip-CH}$ ), 7.12–7.60 (m, 15H;  $\text{Trityl-CH}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ , **DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 29.81 (C-5), 36.88 (C-4), 59.85 (C-1), 74.90 ( $\text{Trityl-C}$ ), 100.81 ( $\text{Pip-CH}_2$ ), 107.80, 108.86, 121.89 (3C;  $\text{Pip-CH}$ ), 126.56–129.47 (16C; C-2,  $\text{Trityl-CH}$ ), 131.90 ( $\text{Pip-C}$ ), 141.70 (C-3), 144.21 (3C;  $\text{Trityl-C}$ ), 146.64, 147.18 (2C;  $\text{Pip-C}$ ) ppm.

**MS** (70 eV, EI,  $180^{\circ}\text{C}$ ):  $m/e$  = 461 (M, 0.1), 443 (0.2), 384 (0.2), 244 (21.5), 243 (100), 218 (5.8), 200 (5.9), 188 (5.5), 165 (16.4).

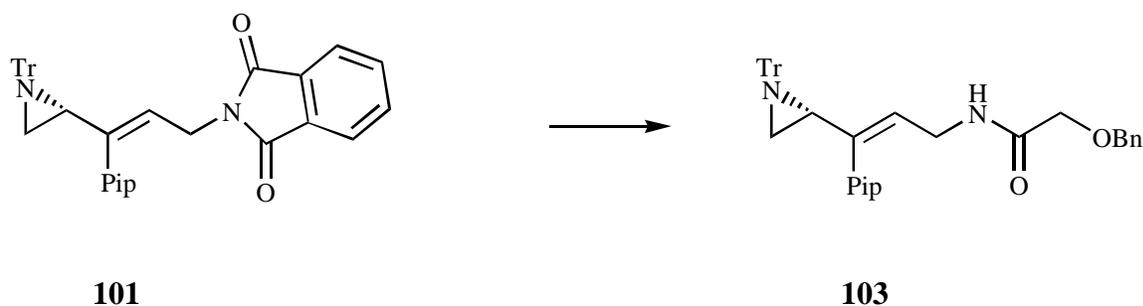
**IR** (KBr, Pille):  $1/\lambda$  = 3390 (wb), 3055 (w), 2883 (w), 1595 (w), 1488 (s), 1236 (s), 1038 (s), 1012 (m), 708 (s), 633 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>Hochauflösende MS:</b>	Fragment ( $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ )	ber.: 443.1885 gef.: 443.1886
	Fragment ( $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{NO}_3$ )	ber.: 384.1600 gef.: 384.1599

$[\alpha]_D^{20} = -136.9^{\circ}$  ( $c = 0.31$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).



### 3.5.12 (4*R*)-*E*-1-Benzoyloxyacetamido-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4,5-(*N*-triphenylmethylepimino)-2-penten (**103**)



Eine Suspension von 0.42 g Aziridinallylphthalimid **101** (0.71 mmol) in 10.8 ml Ethanol wird bei RT mit 1.5 ml 80%igen Hydrazin-Hydrat versetzt und 2 d gerührt. Es wird vom Niederschlag abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt. Der weiße Feststoff wird zweimal mit abs. THF azeotrop getrocknet und anschließend in 8.8 ml abs. THF aufgenommen. Man versetzt unter Argon bei 0°C mit 0.69 ml Triethylamin und 0.76 g Benzoyloxyessigsäurechlorid und läßt 1 d auf RT kommend reagieren. Es wird mit 8%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit 10 ml Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (4:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.37 g Aziridinallylbenzoyloxyacetamid **103** (0.63 mmol  $\cong$  89%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 1.32 (d, *J* = 6.3 Hz, 1H; H<sub>A</sub>-5), 1.71 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H; H<sub>B</sub>-5), 1.85 (m, 1H; H-4), 3.92 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H; H-1), 4.00 (s, 2H; Ac-CH<sub>2</sub>), 5.57 (s, 2H; Bn-CH<sub>2</sub>), 5.84 (t, *J* = 7.0 Hz, 1H; H-2), 5.92 (s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.55 (bs, 1H; -NH), 6.60–6.82 (m, 3H; Pip-CH), 7.13–7.56 (m, 20H; Bn-CH, Trityl-CH) ppm.

#### NOE-DS:

Eingestrahlt bei (ppm)	Beobachteter NOE (in %)
H-2' (6.68)	H-6' (-6), -NH (-2), H-1 (1.5), H-4 (2.1), H <sub>B</sub> -5 (1)
H-6' (6.61)	H-2' (-6), -NH (-23), H-2 (1), H-1 (3.2), H-4 (1.6), H <sub>B</sub> -5 (0.8)
H-2 (5.84)	-NH (4.4), H-1 (4.3), H-4 (9.5), H <sub>B</sub> -5 (2.6), H <sub>A</sub> -5 (-1.1)
H-1 (3.92)	H-2' (3.2), H-6' (3.5), -NH (4.6), H-2 (5.2), H-4 (-0.5)
H-4 (1.85)	H-2' (5), H-6' (3.1), H-2 (10.9), H <sub>B</sub> -5 (-6), H <sub>A</sub> -5 (5.8)
H <sub>B</sub> -5 (1.71)	H-2' (3.6), H-6' (2.4), H-2 (4.7), H-4 (-5), H <sub>A</sub> -5 (30.1)
H <sub>A</sub> -5 (1.32)	H-4 (10.1), H <sub>B</sub> -5 (31.6)

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = 29.43 (C-5), 37.03 (C-4), 37.46 (C-1), 69.49 (Ac-CH<sub>2</sub>), 73.53 (Bn-CH<sub>2</sub>), 74.91 (Trityl-C), 100.92 (Pip-CH<sub>2</sub>), 107.99, 108.95 (2C; Pip-CH), 121.98, 124.09 (2C; C-2, Pip-CH), 126.33–129.52 (20C; Bn-CH, Trityl-CH),

131.47 (Pip-C), 136.74 (Bn-C), 142.75 (C-3), 144.21 (3C; Trityl-C), 146.77, 147.36 (2C; Pip-C), 169.11 (Ac-CO) ppm.

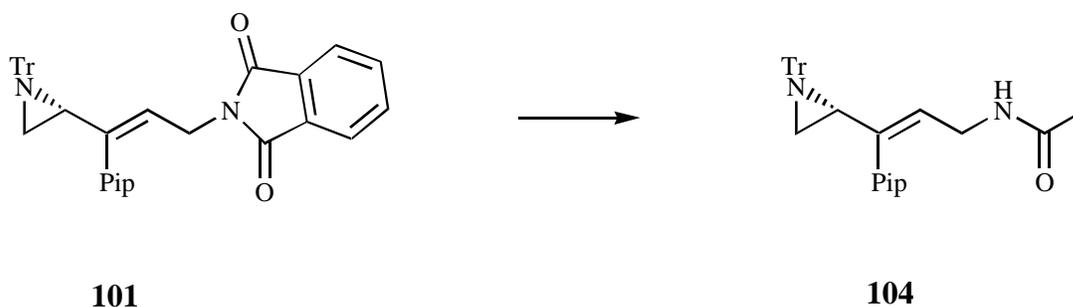
**MS** (70 eV, EI, 250°C):  $m/e = 608$  (M, 0.8), 531 (2.7), 365 (8.2), 244 (41.1), 243 (100), 200 (18.6), 167 (12.5), 166 (9.5), 165 (30.0), 91 (46.8).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3419$  (m), 3325 (mb), 3059 (m), 3031 (m), 2895 (m), 2244 (w), 1959 (w), 1740 (s), 1676 (s), 1488 (s), 1237 (s), 1107 (s), 1038 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$ ) ber.: 608.2675  
gef.: 608.2670

$[\alpha]_D^{20} = -64.7^\circ$  ( $c = 1.73$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.5.13 (4*R*)-*E*-1-Acetamido-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4,5-(*N*-triphenylmethyl-epimino)-2-penten (**104**)



Eine Suspension von 320 mg *E*-Aziridinallylphthalimid **101** (0.54 mmol) in 25 ml Ethanol wird bei RT mit 0.6 ml 80%igen Hydrazin-Hydrat versetzt und 2 d gerührt. Es wird vom Niederschlag abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt. Der weiße Feststoff wird zweimal mit abs. THF abgeraucht und anschließend in 50 ml abs. THF suspendiert. Man versetzt unter Argon bei 0°C mit 0.15 ml Triethylamin und 0.10 ml Acetanhydrid und läßt 3 h auf RT komend reagieren. Es wird mit 5%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit 5 ml Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und das Rohöl durch Säulenchromatographie gereinigt (1:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 180 mg *E*-Aziridinallylacetamid **104** (0.36 mmol  $\cong$  67%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.32$  (d,  $J = 6.3$  Hz, 1H;  $\text{H}_A-5$ ), 1.72 (m, 1H;  $\text{H}_B-5$ ), 1.88 (m, 1H; H-4), 1.96 (s, 3H; Ac- $\text{CH}_3$ ), 3.88 (m, 2H; H-1), 5.68–5.89 (m, 4H; H-2, -NH, Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.55–6.83 (m, 3H; Pip-CH), 7.08–7.62 (m, 15H; Trityl-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 23.09$  (Ac- $\text{CH}_3$ ), 29.37 (C-5), 37.04 (C-4), 38.29 (C-1), 74.86 (Trityl-C), 100.87 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 107.94, 108.89 (2C; Pip-CH), 121.91, 124.31 (2C; C-2, Pip-CH), 126.59–129.47 (15C; Trityl-CH), 131.50 (Pip-C), 142.27 (C-3), 144.17 (3C; Trityl-C), 146.69, 147.29 (2C; Pip-C), 169.76 (Ac-CO) ppm.

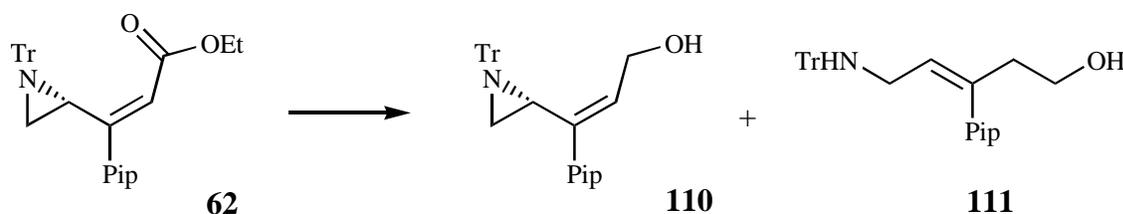
**MS** (70 eV, EI, 60°C):  $m/e = 502$  (M, 0.6), 425 (4.1), 259 (12.0), 244 (24.6), 243 (100), 200 (19.9), 165 (26.9), 86 (63.4), 84 (98.0), 49 (16.5), 47 (12.8).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3286$  (mb), 3059 (m), 2892 (m), 1739 (m), 1651 (s), 1488 (s), 1237 (s), 1040 (s), 788 (s), 761 (s), 707 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$ ) ber.: 502.2256  
gef.: 502.2257

$[\alpha]_D^{20} = -25.4^\circ$  ( $c = 0.52$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.5.14 (4R)-Z-3-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-4,5-(N-triphenylmethylepipino)-2-penten-1-ol (**110**)



Zu einer Lösung von 0.29 g *Z*-Aziridinacrylester **62** (0.57 mmol) in 2.5 ml abs. Diethylether werden unter Argon bei  $-20^\circ\text{C}$  1.3 ml DIBAH-Lösung (1.0 m in Cyclohexan, 2.2 eq.) getropft. Man läßt 2 h auf RT kommend reagieren. Nach Zugabe von 0.05 ml Methanol und 2 Tropfen Wasser gibt man 2 kleine Spatelspitzen Kalium-Natriumtartrat hinzu. Es wird vom Niederschlag abfiltriert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Feststoff wird abgesaugt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (7:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.18 g *Z*-Aziridinallylalkohol **110** (0.39 mmol  $\cong$  68%) und in geringen Mengen *Z*-2-Penten-5-ol **111** durch Reduktion des Aziridinringes.

*Z*-Aziridinallylalkohol **110**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.35$  (d,  $J = 6.3$  Hz, 1H;  $\text{H}_A-5$ ), 1.95 (m, 2H;  $\text{H}_B-5$ ,  $-\text{OH}$ ), 2.14 (m, 1H; H-4), 4.16 (m, 2H; H-1), 5.95 (m, 3H; H-2, Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.72–7.05 (m, 3H; Pip-CH), 7.16–7.58 (m, 15H; Trityl-CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 27.15$  (C-5), 32.16 (C-4), 58.68 (C-1), 75.08 (Trityl-C), 100.83 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 107.82, 108.40, 121.18 (3C; Pip-CH), 126.29–129.41 (15C; Trityl-CH), 132.36 (C-2), 135.07, 140.24 (2C; C-3, Pip-C), 143.98 (3C; Trityl-C), 146.64, 147.12 (2C; Pip-C) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 150°C):  $m/e = 461$  (M, 0.1), 431 (0.2), 384 (0.2), 244 (23.1), 243 (100), 218 (6.0), 189 (7.1), 165 (21.8), 86 (13.8), 84 (20.8).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3389$  (mb), 3018 (m), 2888 (m), 1595 (m), 1486 (s), 1447 (s), 1236 (s), 1040 (s), 757 (s), 708 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>Hochauflösende MS:</b>	Molpeak (C <sub>31</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> )	ber.: 461.1991 gef.: 461.1977
	Fragment (C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> )	ber.: 431.1885 gef.: 431.1977

$[\alpha]_D^{20} = -20.8^\circ$  (c = 0.12; CHCl<sub>3</sub>).

Z-3-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-1-triphenylmethylamino-2-penten-5-ol (**111**):

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 1.58 (bs, 2H; –NH, –OH), 2.55 (t, J = 6.3 Hz, 2H; H–4), 2.69 (d, J = 7.0 Hz, 2H; H–1), 3.55 (t, J = 6.3 Hz, 2H; H–5), 5.64 (t, J = 7.0 Hz, 1H; H–2), 5.92 (s, 2H; Pip–CH<sub>2</sub>), 6.34–6.69 (m, 3H; Pip–CH), 7.05–7.46 (m, 15H; Trityl–CH) ppm.

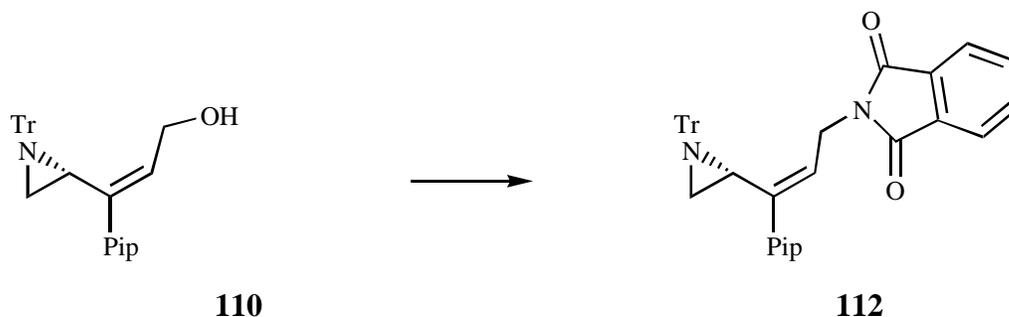
<sup>13</sup>C-NMR, DEPT (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = 42.11, 42.31 (2C; C–1, C–4), 60.45 (C–5), 70.92 (Trityl–C), 100.84 (Pip–CH<sub>2</sub>), 107.94, 108.44, 121.25 (3C; Pip–CH), 126.14–128.57 (15C; Trityl–CH), 128.21 (C–2), 133.23 (Pip–C), 139.25 (C–3), 145.84 (3C; Trityl–C), 146.40, 147.40 (2C; Pip–C) ppm.

MS (70 eV, EI, 150°C): m/e = 463 (M, 3.6), 244 (27.8), 243 (100), 220 (38.8), 183 (17.1), 165 (29.4), 98 (40.5), 97 (24.3), 71 (15.1), 70 (17.1).

IR (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3578 (m), 3330 (mb), 3058 (s), 2885 (s), 1596 (s), 1488 (s), 1437 (s), 1218 (s), 1040 (s), 759 (s) cm<sup>-1</sup>.

<b>Hochauflösende MS:</b>	Molpeak (C <sub>31</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub> )	ber.: 463.2147 gef.: 463.2150
---------------------------	--	----------------------------------

### 3.5.15 (4R)-Z-3-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-1-phthalimido-4,5-(N-triphenylmethyl-epimino)-2-penten (**112**)



Eine Lösung von 140 mg Z-Aziridinallylalkohol **110** (0.30 mmol), 120 mg Triphenylphosphin und 60 mg Phthalimid in 1.8 ml abs. THF wird unter Argon auf 0°C gekühlt. Nach Zugabe von 0.06 ml Diethylazodicarboxylat läßt man 3 h auf Raumtemperatur kommend reagieren. Es wird

mit 10 ml *n*-Hexan verdünnt und nach 1 h vom entstandenen Niederschlag abfiltriert. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (4:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 170 mg *Z*-Aziridinallylphthalimid **112** (0.29 mmol  $\cong$  97%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.36 (d,  $J$  = 6.3 Hz, 1H;  $\text{H}_A$ -5), 2.01 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1H;  $\text{H}_B$ -5), 2.35 (m, 1H; H-4), 4.35 (m, 2H; H-1), 5.72 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 1H; H-2), 5.92 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.67–6.99 (m, 3H; Pip-CH), 7.11–7.96 (m, 19H; Phth-CH, Trityl-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 27.66 (C-5), 32.32 (C-4), 35.57 (C-1), 75.13 (Trityl-C), 100.88 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 107.78, 108.57, 121.38 (3C; Pip-CH), 123.19 (2C; Phth-CH), 126.76–129.56 (16C; C-2, Trityl-CH), 132.16 (Pip-C), 132.37 (2C; Phth-C), 133.85 (2C; Phth-CH), 141.48 (C-3), 144.21 (3C; Trityl-C), 146.69, 147.08 (2C; Pip-C), 167.85 (2C; Phth-CO) ppm.

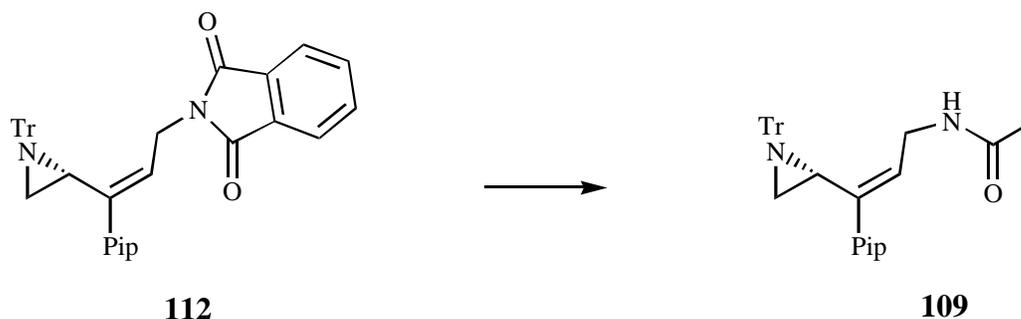
**MS** (70 eV, EI, 250°C):  $m/e$  = 590 (M, 0.5), 347 (21.6), 244 (53.6), 243 (100), 200 (25.1), 167 (20.9), 166 (15.3), 165 (46.1), 147 (27.2), 104 (13.5).

**IR** (KBr, Pille):  $1/\lambda$  = 3030 (w), 2892 (w), 1772 (m), 1714 (s), 1595 (w), 1487 (s), 1393 (s), 1239 (m), 1037 (m), 708 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$ ) ber.: 590.2206  
gef.: 590.2204

$[\alpha]_D^{20} = -34.5^\circ$  ( $c = 0.87$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.5.16 (4*R*)-*Z*-1-Acetamido-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4,5-(*N*-triphenylmethyl-epimino)-2-penten (**109**)



Eine Suspension von 170 mg *Z*-Aziridinallylphthalimid **112** (0.29 mmol) in 5.6 ml Ethanol wird bei RT mit 0.3 ml 80%igen Hydrazin-Hydrat versetzt und 2 d gerührt. Es wird vom Niederschlag abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt. Der weiße Feststoff wird zweimal mit abs. THF abgeraucht und anschließend in 10 ml abs. THF suspendiert. Man versetzt unter Argon bei 0°C mit 0.12 ml Triethylamin und 0.08 ml Acetanhydrid und läßt über Nacht auf RT kommend reagieren. Es wird mit 5%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach

Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit 5 ml Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und das Rohöl durch Säulenchromatographie gereinigt (1:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 120 mg *Z*-Aziridinallylacetamid **109** (0.24 mmol  $\cong$  83%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.77 (s, 3H; Ac-CH<sub>3</sub>), 1.90, 2.04 (2x m, 2H; H-5), 2.15 (m, 1H; H-4), 4.08 (m, 2H; H-1), 5.11 (bs, 1H; -NH), 5.72 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H; H-2), 5.99 (s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.73–7.08 (m, 3H; Pip-CH), 7.11–7.56 (m, 15H; Trityl-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR, DEPT}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 23.06 (Ac-CH<sub>3</sub>), 26.78 (C-5), 31.37 (C-4), 36.47 (C-1), 75.10 (Trityl-C), 100.94 (Pip-CH<sub>2</sub>), 107.93, 108.48, 121.33 (3C; Pip-CH), 126.38–129.47 (16C; C-2, Trityl-CH), 132.12 (Pip-C), 141.71 (C-3), 144.12 (3C; Trityl-C), 146.56, 147.08 (2C; Pip-C), 169.74 (Ac-CO) ppm.

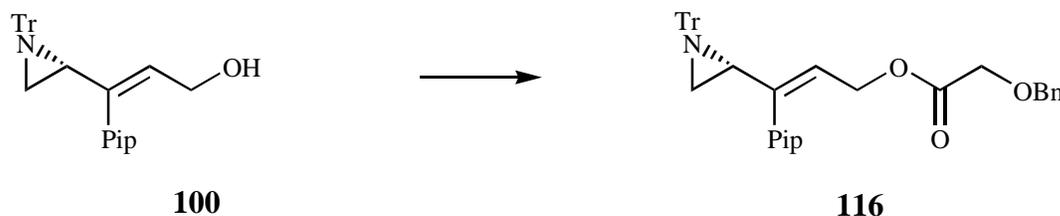
**MS** (70 eV, EI, 200°C):  $m/e$  = 502 (M, 0.5), 425 (4.0), 259 (14.9), 244 (32.1), 243 (100), 200 (29.9), 185 (8.6), 165 (31.1), 57 (7.1), 43 (10.6).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3013 (w), 2925 (m), 2853 (w), 1729 (m), 1662 (m), 1487 (m), 1216 (m), 1040 (m), 758 (s), 708 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$ ) ber.: 502.2256  
gef.: 502.2255

$[\alpha]_D^{20} = -32.0^\circ$  ( $c = 0.03$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.5.17 (4*R*)-*E*-1-Benzoyloxyacetoxy-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4,5-(*N*-triphenylmethylepipimino)-2-penten (**116**)



0.33 g *E*-Aziridinallylalkohol **100** (0.71 mmol) werden in 2.8 ml abs. THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Man versetzt unter Argon mit 0.15 ml Triethylamin (1.5 eq.) und 0.17 ml Benzyloxyessigsäurechlorid (1.5 eq.) und läßt 8 h auf Raumtemperatur kommend reagieren. Anschließend werden 10 ml Diethylether, 0.07 ml Methanol und 0.07 ml Wasser zugegeben. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird vom Feststoff abgesaugt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (6:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.38 g *E*-Benzyloxyessigsäureallylester **116** (0.62 mmol  $\cong$  88%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.36 (d,  $J$  = 6.3 Hz, 1H; H<sub>A</sub>-5), 1.74 (d,  $J$  = 2.5 Hz, 1H; H<sub>B</sub>-5), 1.85 (dd,  $J_1$  = 2.5 Hz,  $J_2$  = 6.3 Hz, 1H; H-4), 4.14 (s, 2H; Ac-CH<sub>2</sub>), 4.65 (s, 2H; Bn-CH<sub>2</sub>), 4.69 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2H; H-1), 5.94 (s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.00 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1H; H-2), 6.59–6.82 (m, 3H; Pip-CH), 7.11–7.60 (m, 20H; Bn-CH, Trityl-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 30.23$  (C-5), 36.87 (C-4), 62.42 (C-1), 67.23 (Ac- $\text{CH}_2$ ), 73.35 (Bn- $\text{CH}_2$ ), 75.15 (Trityl-C), 101.03 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 108.05, 108.87 (2C; Pip-CH), 121.46, 122.00 (2C; C-2, Pip-CH), 126.70–129.57 (20C; Bn-CH, Trityl-CH), 131.60 (Pip-C), 137.20 (Bn-C), 144.23 (3C; Trityl-C), 145.18 (C-3), 147.12, 147.76 (2C; Pip-C), 170.64 (Ac-CO) ppm.

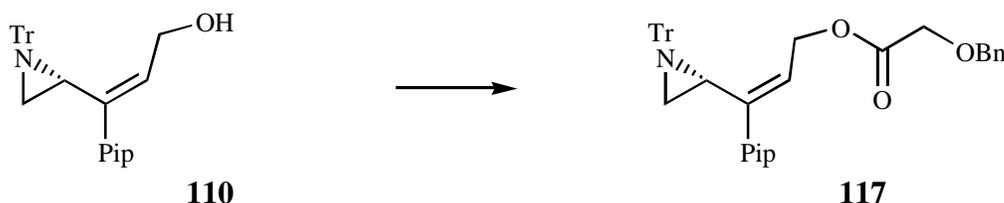
**MS** (70 eV, EI, 200°C):  $m/e = 609$  (M, 0.1), 532 (0.3), 443 (4.0), 257 (10.5), 244 (63.8), 243 (100), 200 (37.9), 166 (12.5), 165 (67.7), 91 (21.0).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3059$  (s), 3031 (s), 2892 (s), 2778 (w), 1959 (w), 1755 (sb), 1596 (m), 1489 (s), 1439 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Fragment ( $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ ) ber.: 443.1885  
gef.: 443.1901

$[\alpha]_D^{20} = -99.8^\circ$  ( $c = 1.20$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.5.18 (4R)-Z-1-Benzyloxyacetoxy-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4,5-(N-triphenyl-methylepimino)-2-penten (117)



0.28 g *Z*-Aziridinallylalkohol **110** (0.60 mmol) werden in 2.4 ml abs. THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Man versetzt unter Argon mit 0.13 ml Triethylamin (1.5 eq.) und 0.14 ml Benzyloxyessigsäurechlorid (1.5 eq.) und läßt 8 h auf Raumtemperatur kommend reagieren. Anschließend werden 10 ml Diethylether, 0.07 ml Methanol und 0.07 ml Wasser zugegeben. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird vom Feststoff abgesaugt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (6:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.31 g *Z*-Benzyloxyessigsäureallylester **117** (0.51 mmol  $\cong$  85%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.36$  (d,  $J = 6.3$  Hz, 1H;  $\text{H}_A-5$ ), 1.91 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H;  $\text{H}_B-5$ ), 2.08 (m, 1H; H-4), 4.00 (s, 2H; Ac- $\text{CH}_2$ ), 4.59 (s, 2H; Bn- $\text{CH}_2$ ), 4.72 (m, 2H; H-1), 5.82 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H; H-2), 5.96 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.73–7.05 (m, 3H; Pip-CH), 7.14–7.56 (m, 20H; Bn-CH, Trityl-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 27.26$  (C-5), 32.45 (C-4), 60.75 (C-1), 67.06 (Ac- $\text{CH}_2$ ), 73.31 (Bn- $\text{CH}_2$ ), 75.15 (Trityl-C), 100.95 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 107.89, 108.43, 121.31 (3C; Pip-CH), 126.32 (C-2), 126.79–129.43 (20C; Bn-CH, Trityl-CH), 134.48 (Pip-C), 136.99 (Bn-C), 143.39 (C-3), 144.05 (3C; Trityl-C), 146.92, 147.22 (2C; Pip-C), 170.04 (Ac-CO) ppm.

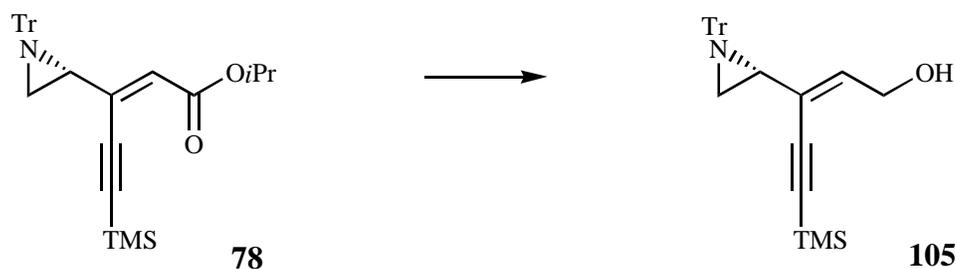
**MS** (70 eV, EI, 200°C):  $m/e = 609$  (M, 0.3), 532 (0.6), 443 (2.6), 366 (4.6), 257 (5.5), 243 (100), 241 (14.2), 200 (30.5), 165 (64.4), 107 (20.9), 91 (48.8).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3061$  (m), 3031 (m), 2951 (m), 2892 (m), 1754 (s), 1487 (s), 1128 (s), 1038 (s), 708 (s), 698 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Fragment ( $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ ) ber.: 443.1885  
gef.: 443.1897

$[\alpha]_D^{20} = -35.9^\circ$  ( $c = 0.78$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.5.19 (1'R)-E-1-Trimethylsilyl-3-(N-triphenylmethylaziridinyl)-3-penten-1-in-5-ol (**105**)



Zu einer Lösung von 0.77 g Aziridinalkynylacrylester **78** (1.56 mmol) in 6.2 ml abs. Diethylether werden unter Argon bei  $-50^\circ\text{C}$  2.9 ml DIBAH-Lösung (2.2 eq., 1.2 m in Toluol) getropft. Man läßt 2 h auf RT kommend reagieren. Nach Zugabe von 4 ml Methanol wird mit ges. Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Es wird mit 1 m Kaliumhydrogencarbonat-Lösung angesäuert, bis sich der Niederschlag gelöst hat (maximal pH 3). Anschließend werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase viermal mit 30 ml Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wird vom Feststoff abgesaugt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (6:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.31 g Aziridinalkynylallylalkohol **105** (0.71 mmol  $\cong$  46%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 0.26$  (s, 9H; Si- $\text{CH}_3$ ), 1.28 (m, 1H;  $\text{H}_A-3'$ ), 1.73 (m, 1H;  $\text{H}-1'$ ), 2.01 (m, 1H;  $\text{H}_B-3'$ ), 4.42 (m, 2H; H-5), 6.12 (m, 1H; H-4), 7.10–7.63 (m, 15H; Trityl-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = -0.06$  (3C; Si- $\text{CH}_3$ ), 27.79 (C-3'), 35.38 (C-1'), 61.28 (C-5), 74.41 (Trityl-C), 100.12, 101.44 (2C; C-1, C-2), 125.54 (C-3), 126.62–129.44 (15C; Trityl-CH), 136.84 (C-4), 144.30 (3C; Trityl-C) ppm.

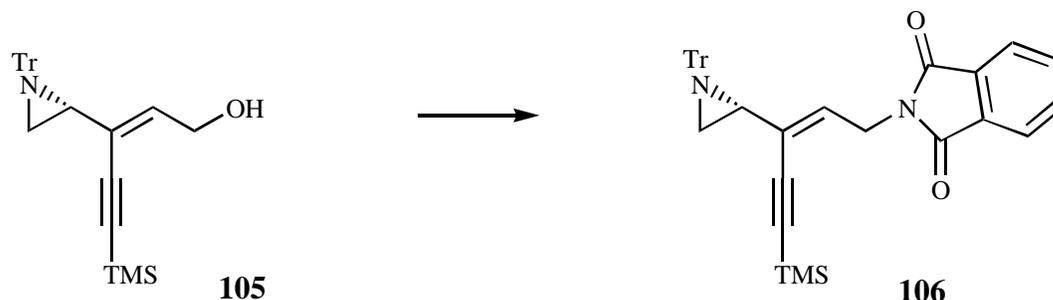
**MS** (70 eV, EI, 200°C):  $m/e = 437$  (M, 0.2), 245 (4.0), 244 (26.5), 243 (100), 180 (4.9), 166 (7.6), 165 (36.8), 77 (5.2), 75 (5.3), 73 (15.9).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3357$  (mb), 3033 (m), 2959 (m), 2145 (m), 1595 (m), 1490 (s), 1448 (s), 1250 (s), 1017 (s), 843 (s), 708 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak (C<sub>29</sub>H<sub>31</sub>NOSi) ber.: 437.2175  
gef.: 437.2177

$[\alpha]_D^{20} = -82.5^\circ$  (c = 0.04; CHCl<sub>3</sub>).

### 3.5.20 (1'R)-E-5-Phthalimido-1-trimethylsilyl-3-(N-triphenylmethylaziridinyl)-3-penten-1-in (**106**)



Eine Lösung von 0.25 g Aziridinalkynylallylalkohol **105** (0.57 mmol), 0.21 g Triphenylphosphin und 0.10 g Phthalimid in 3.3 ml abs. THF wird unter Argon auf 0°C gekühlt. Nach Zugabe von 0.11 ml Diethylazodicarboxylat läßt man über Nacht auf Raumtemperatur kommend reagieren. Es wird mit 10 ml *n*-Hexan verdünnt und nach 1 h vom entstandenen Niederschlag abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt (12:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.31 g Aziridinallylphthalimid **106** (0.55 mmol  $\cong$  97%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 0.28 (s, 9H; Si-CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 1H; H<sub>A</sub>-3'), 1.76 (m, 1H; H-1'), 2.02 (m, 1H; H<sub>B</sub>-3'), 4.61 (d, J = 6.3 Hz, 2H; H-5), 6.00 (t, J = 6.3 Hz, 1H; H-4), 7.14–7.56 (m, 15H; Trityl-CH), 7.70–7.86 (2x m, 4H; Phth-CH) ppm.

#### NOE-DS:

Eingestrahlt bei (ppm)	Beobachteter NOE (in %)
H-4 (6.00)	H-5 (6.1), H <sub>B</sub> -3' (1.3), H-1' (12.6), H <sub>A</sub> -3' (-1)
H-5 (4.61)	H-4 (6.9), H-1' (-0.6)
H <sub>B</sub> -3' (2.02)	H-4 (3), H-1' (-2.9), H <sub>A</sub> -3' (33.2)
H-1' (1.76)	H-4 (14.8), H <sub>B</sub> -3' (-1.2), H <sub>A</sub> -3' (4.5)
H <sub>A</sub> -3' (1.27)	H-4 (-1.2), H <sub>B</sub> -3' (18.6), H-1' (6.2)

<sup>13</sup>C-NMR, DEPT (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = -0.11 (3C; Si-CH<sub>3</sub>), 27.90 (C-3'), 35.33 (C-1'), 37.55 (C-5), 74.42 (Trityl-C), 99.78, 102.29 (2C; C-1, C-2), 123.16 (2C; Phth-CH), 126.55–129.44 (16C; C-3, Trityl-CH), 131.38 (C-4), 132.16 (2C; Phth-C), 133.81 (2C; Phth-CH), 144.24 (3C; Trityl-C), 167.68 (2C; Phth-CO) ppm.

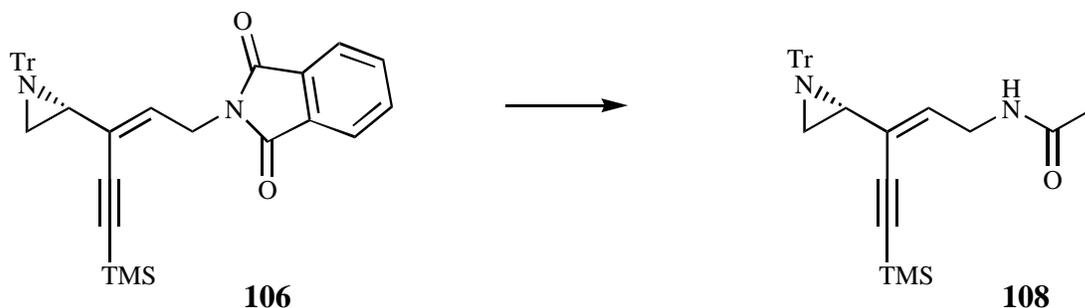
**MS** (70 eV, EI, 300°C):  $m/e = 566$  (M, 0.3), 493 (0.3), 323 (6.7), 244 (29.6), 243 (100), 166 (8.1), 165 (33.6), 160 (6.4), 77 (7.2), 73 (15.1).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3021$  (w), 2961 (w), 2146 (w), 1774 (m), 1718 (s), 1595 (w), 1392 (s), 845 (s), 757 (s), 709 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Fragment ( $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ ) ber.: 323.1216  
gef.: 323.1218

$[\alpha]_D^{20} = -70.3^\circ$  ( $c = 0.16$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.5.21 (1'R)-E-5-Acetamido-1-trimethylsilyl-3-(N-triphenylmethylaziridinyl)-3-penten-1-in (**108**)



Eine Suspension von 300 mg Aziridinalkynylallylphthalimid **106** (0.53 mmol) in 10 ml Ethanol wird bei RT mit 0.5 ml 80%igen Hydrazin-Hydrat versetzt und 8 h gerührt. Es wird vom Niederschlag abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt. Der weiße Feststoff wird zweimal mit abs. THF abgeraucht und anschließend in 20 ml abs. THF suspendiert. Man versetzt unter Argon bei 0°C mit 0.22 ml Triethylamin und 0.15 ml Acetanhydrid und läßt über Nacht auf RT kommend reagieren. Es wird mit 5%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit 5 ml Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und das Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (2:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 200 mg Aziridinalkynylallylacetamid **108** (0.42 mmol  $\cong$  79%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 0.26$  (s, 9H; Si- $\text{CH}_3$ ), 1.24 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1H;  $\text{H}_A-3'$ ), 1.73 (m, 1H; H-1'), 1.96 (s, 3H; Ac- $\text{CH}_3$ ), 2.00 (m, 1H;  $\text{H}_B-3'$ ), 4.14 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H; H-5), 5.90 (m, 2H; H-4, -NH), 7.11–7.61 (m, 15H; Trityl-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = -0.11$  (3C; Si- $\text{CH}_3$ ), 23.01 (Ac- $\text{CH}_3$ ), 27.51 (C-3'), 35.35 (C-1'), 39.25 (C-5), 74.32 (Trityl-C), 100.06, 101.45 (2C; C-1, C-2), 126.38 (C-3), 126.57–129.36 (15C; Trityl-CH), 133.75 (C-4), 144.19 (3C; Trityl-C), 170.03 (Ac-CO) ppm.

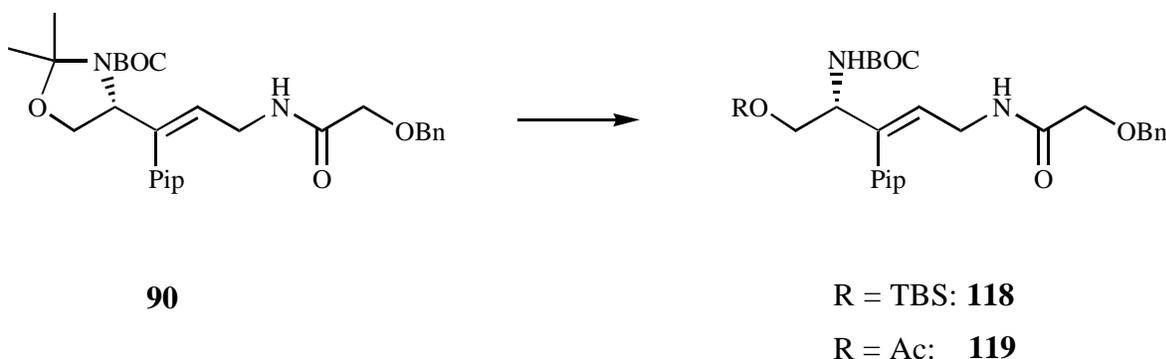
**MS** (70 eV, EI, 180°C):  $m/e = 478$  (M, 0.3), 401 (1.5), 257 (8.5), 244 (22.0), 243 (100), 235 (5.0), 193 (5.9), 166 (9.5), 165 (55.5), 73 (24.1).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3294$  (mb), 3059 (m), 2960 (m), 2145 (m), 1657 (s), 1552 (s), 1251 (s), 844 (s), 757 (s), 708 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{OSi}$ ) ber.: 478.2440  
gef.: 478.2440

$[\alpha]_D^{20} = -66.2^\circ$  ( $c = 2.06$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

**3.5.22 (4R)-E-1-Benzyloxyacetamido-5-*t*-butyldimethylsilyloxy-4-(N-*t*-butyloxycarbonylamido)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-penten (118) und (4R)-E-5-Acetoxy-1-benzyloxyacetamido-4-(N-*t*-butyloxycarbonylamido)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-penten (119)**



0.57 g Garnerallylacetamid **90** (1.09 mmol) werden in 10 ml EE aufgenommen und mit 5 ml Wasser und 35 ml Essigsäure versetzt. Man läßt 3 d bei 80°C reagieren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohöl in 5.0 ml abs. Methylenchlorid aufgenommen. Unter Argon wird auf 0°C gekühlt und mit 0.44 g Imidazol und 0.78 g *t*-Butyldimethylsilylchlorid-Lösung (50% in *n*-Hexan) in 2.0 ml abs. Methylenchlorid versetzt. Man läßt über Nacht auf RT kommend reagieren. Nach Zugabe von 1.0 ml Di-*t*-butyldicarbonat wird 1 h gerührt. Es wird mit 30 ml Wasser gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Das Solvens der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (1:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 90 mg Silyloxyallylacetamid **118** (0.15 mmol  $\cong$  14%) und 80 mg Acetoxyallylacetamid **119** (0.15 mmol  $\cong$  15%).

Silyloxyallylacetamid **118**:

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = -0.05$  (s, 6H; Si- $\text{CH}_3$ ), 0.87 (s, 9H;  $-\text{CH}_3$ ), 1.44 (s, 9H; BOC- $\text{CH}_3$ ), 3.41 (dd,  $J_1 = 3.8$  Hz,  $J_2 = 10.0$  Hz, 1H;  $\text{H}_A-5$ ), 3.54 (dd,  $J_1 = 4.8$  Hz,  $J_2 = 10.0$  Hz, 1H;  $\text{H}_B-5$ ), 3.69 (m, 1H;  $\text{H}_A-1$ ), 3.90 (m, 3H;  $\text{H}_B-1$ , Ac- $\text{CH}_2$ ), 4.32 (m, 1H; H-4), 4.52 (s, 2H; Bn- $\text{CH}_2$ ), 5.00 (m, 1H;  $-\text{NH}$ ), 5.56 (t,  $J = 7.0$  Hz, 1H; H-2), 5.96 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.50 (bs, 1H;  $-\text{NH}$ ), 6.56–6.80 (m, 3H; Pip-CH), 7.20–7.42 (m, 5H; Bn-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR, DEPT}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = -5.51$  (2C; Si- $\text{CH}_3$ ), 18.12 (Si-C), 25.74 (3C; - $\text{CH}_3$ ), 28.34 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 37.40 (C-1), 57.20 (C-4), 63.12 (C-5), 69.35 (Ac- $\text{CH}_2$ ), 73.45 (Bn- $\text{CH}_2$ ), 79.47 (BOC-C), 101.01 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 108.19, 109.15 (2C; Pip-CH), 122.15, 123.28 (2C; C-2, Pip-CH), 127.94-128.55 (5C; Bn-CH), 131.34 (Pip-C), 136.70 (Bn-C), 142.41 (C-3), 146.96, 147.58 (2C; Pip-C), 155.30 (BOC-CO), 169.06 (Ac-CO) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 180°C):  $m/e = 598$  (M, 1.1), 485 (27.1), 349 (15.1), 337 (23.7), 336 (100), 188 (29.1), 185 (16.5), 91 (80.2), 73 (13.5), 57 (20.0).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3425$  (m), 3323 (mb), 2929 (s), 1713 (s), 1677 (s), 1586 (w), 1488 (s), 1237 (s), 1108 (s), 838 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_7\text{Si}$ ) ber.: 598.3074  
gef.: 598.3077

$[\alpha]_D^{20} = +65.1^\circ$  ( $c = 1.49$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

Acetoxyallylacetamid **119**:

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.42$  (s, 9H; BOC- $\text{CH}_3$ ), 2.00 (s, 3H; Ac- $\text{CH}_3$ ), 3.36-4.06 (m, 6H; H-1, H-5, Ac- $\text{CH}_2$ ), 4.50 (m, 3H; H-4, Bn- $\text{CH}_2$ ), 5.00 (bd, 1H; -NH), 5.60 (t,  $J = 7.0$  Hz, 1H; H-2), 5.92 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.44-6.76 (m, 4H; -NH, Pip-CH), 7.21-7.41 (m, 5H; Bn-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR, DEPT}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 20.62$  (Ac- $\text{CH}_3$ ), 28.22 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 37.22 (C-1), 55.41 (C-4), 64.40 (C-5), 69.30 (Ac- $\text{CH}_2$ ), 73.41 (Bn- $\text{CH}_2$ ), 79.73 (BOC-C), 101.05 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 108.31, 108.95 (2C; Pip-CH), 122.02, 124.37 (2C; C-2, Pip-CH), 127.87-128.49 (5C; Bn-CH), 130.36 (Pip-C), 136.60 (Bn-C), 141.08 (C-3), 147.16, 147.68 (2C; Pip-C), 154.98 (BOC-CO), 169.11, 170.75 (2C; Ac-CO) ppm.

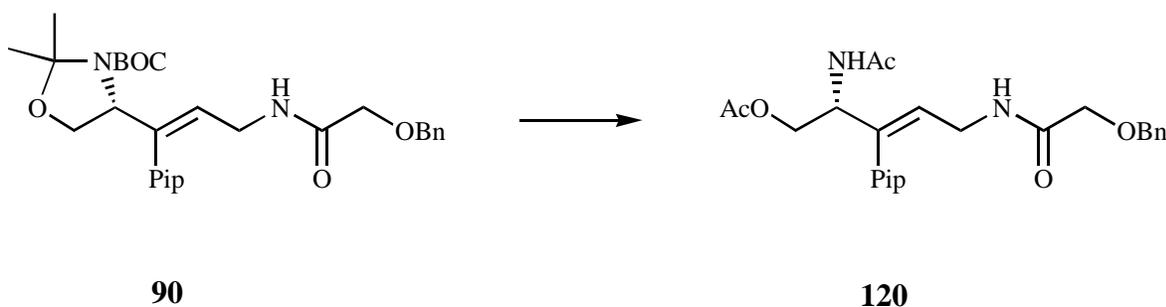
**MS** (70 eV, EI, 200°C):  $m/e = 526$  (M, 2.7), 470 (13.9), 325 (36.8), 324 (71.1), 249 (47.1), 244 (43.8), 200 (36.6), 188 (57.1), 91 (100), 57 (35.4).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3419$  (s), 3325 (s), 2929 (s), 1741 (s), 1714 (s), 1675 (s), 1606 (m), 1528 (s), 1039 (s), 754 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_8$ ) ber.: 526.2315  
gef.: 526.2317

$[\alpha]_D^{20} = +42.5^\circ$  ( $c = 1.98$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.5.23 (4*R*)-*E*-4-Acetylamido-5-acetoxy-1-benzyloxyacetamido-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-penten (120)



0.93 g Garnerallylacetamid **90** (1.77 mmol) werden in 2.0 ml Diethylether aufgenommen und mit 7 ml Wasser und 21 ml Essigsäure versetzt. Man läßt 2 d bei 80°C reagieren. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohöl in 9.0 ml abs. THF gelöst. Unter Argon wird auf 0°C gekühlt und mit 0.51 ml Triethylamin und 0.35 ml Acetanhydrid versetzt. Man läßt auf RT kommend 3 d reagieren. Es wird mit 10 ml Wasser gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit 30 ml Diethylether extrahiert. Das Solvens der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (EE). Man erhält 0.53 g Diacetylallylacetamid **120** (1.13 mmol  $\cong$  64%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 1.97, 2.00 (2x s, 6H; Ac-CH<sub>3</sub>), 3.66 (m, 1H; H<sub>A</sub>-5), 3.92 (m, 3H; H<sub>B</sub>-5, Ac-CH<sub>2</sub>), 4.07 (m, 2H; H-1), 4.52 (s, 2H; Bn-CH<sub>2</sub>), 4.86 (m, 1H; H-4), 5.60 (t, J = 6.5 Hz, 1H; H-2), 5.94 (s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.14 (d, J = 8.0 Hz, 1H; -NH), 6.50–6.83 (m, 4H; -NH, Pip-CH), 7.22–7.44 (m, 5H; Bn-CH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = 20.66, 23.27 (2C; Ac-CH<sub>3</sub>), 37.29 (C-1), 54.24 (C-4), 64.40 (C-5), 69.32 (Ac-CH<sub>2</sub>), 73.47 (Bn-CH<sub>2</sub>), 101.12 (Pip-CH<sub>2</sub>), 108.37, 108.97 (2C; Pip-CH), 122.06, 124.72 (2C; C-2, Pip-CH), 127.93–128.54 (5C; Bn-CH), 130.40 (Pip-C), 136.62 (Bn-C), 140.56 (C-3), 147.26, 147.77 (2C; Pip-C), 169.28, 169.52, 171.12 (3C; Ac-CO) ppm.

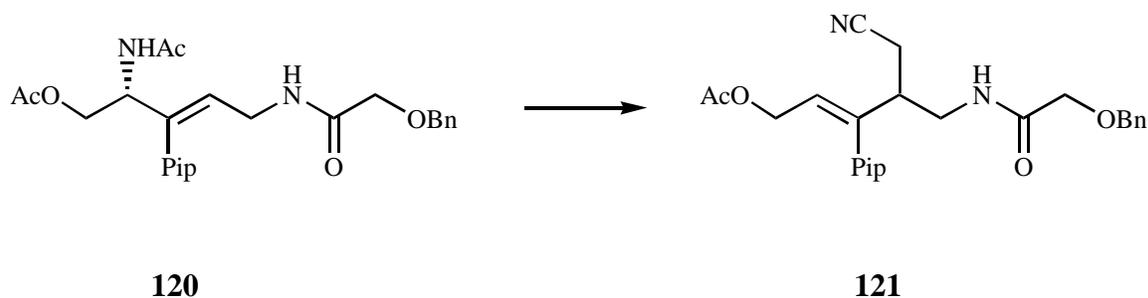
**MS** (70 eV, EI, 200°C): m/e = 468 (M, 6.6), 349 (31.3), 324 (65.9), 258 (31.0), 249 (24.4), 244 (47.5), 202 (45.5), 201 (52.0), 200 (41.6), 91 (100).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3296 (s), 3065 (m), 2901 (m), 2244 (w), 1740 (s), 1663 (s), 1535 (s), 1437 (s), 1039 (s), 934 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Hochauflösende MS:** Molpeak (C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) ber.: 468.1897  
gef.: 468.1898

$[\alpha]_D^{20}$  = +52.5° (c = 0.71; CHCl<sub>3</sub>).

### 3.5.24 (3*R,S*)-*Z*-6-Acetoxy-3-(benzyloxyacetamidomethyl)-4-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-hexensäurenitril (**121**)



1.14 g Iod (6 eq.) in 9.0 ml abs. Methylenchlorid werden mit max. 0.77 ml Triethylphosphit (6 eq.) bis zur bleibenden Farblosigkeit titriert. Diese Lösung wird zu 350 mg Diacetylallylamid **120** (0.74 mmol) in 1.5 ml abs. Methylenchlorid getropft. Nach 15 min wird 0.78 ml Hünig-Base zugetropft. Man läßt 2 h bei Raumtemperatur reagieren (DC-Kontrolle zeigt kein Edukt). Es wird mit 30 ml Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wird dreimal mit 50 ml Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (1:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 250 mg Hexensäurenitril **121** (0.56 mmol  $\cong$  76%) als einziges Produkt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 2.00 (s, 3H; Ac-CH<sub>3</sub>), 2.40 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H; H-2), 2.92 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H; H-3), 3.37 (m, 2H; N-CH<sub>2</sub>), 3.97 (s, 2H; Ac-CH<sub>2</sub>), 4.40 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H; H-6), 4.55 (s, 2H; Bn-CH<sub>2</sub>), 5.72 (t, *J* = 6.8 Hz, 1H; H-5), 5.96 (s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.52–6.82 (m, 4H; -NH, Pip-CH), 7.24–7.42 (m, 5H; Bn-CH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = 20.87 (Ac-CH<sub>3</sub>), 40.84 (N-CH<sub>2</sub>), 44.04 (C-2), 51.20 (C-3), 61.72 (C-6), 69.30 (Ac-CH<sub>2</sub>), 73.63 (Bn-CH<sub>2</sub>), 101.32 (Pip-CH<sub>2</sub>), 108.60, 108.70 (2C; Pip-CH), 117.80 (C-1), 121.92 (Pip-CH), 125.56 (C-5), 127.91–128.69 (5C; Bn-CH), 130.21 (Pip-C), 136.41 (Bn-C), 142.77 (C-4), 147.31, 147.84 (2C; Pip-C), 169.99, 171.08 (2C; Ac-CO) ppm.

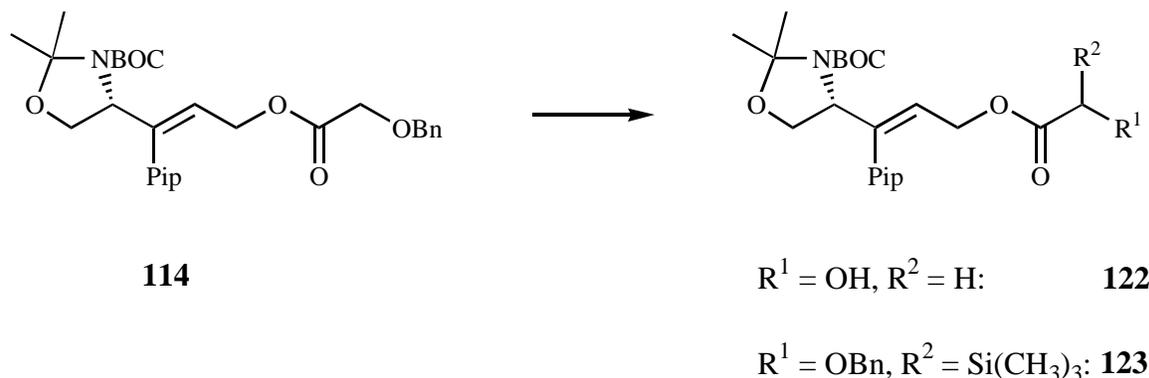
**MS** (70 eV, EI, 170°C): *m/e* = 450 (M, 15.9), 299 (22.9), 244 (8.8), 225 (19.2), 224 (42.8), 213 (12.6), 92 (9.7), 91 (100), 88 (11.2), 43 (14.2).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3370 (sb), 2925 (s), 2246 (m), 1736 (s), 1676 (s), 1489 (s), 1438 (s), 1238 (s), 1109 (s), 1037 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Hochauflösende MS:** Molpeak (C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) ber.: 450.1791  
gef.: 450.1792

$[\alpha]_D^{20} = -10.0^\circ$  (*c* = 0.08; CHCl<sub>3</sub>).

**3.5.25 (4*R*)-*E*-4*N*,5*O*-(*N*-*t*-Butyloxycarbonylisopropylidenazoxy)-1-hydroxyacetoxy-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-penten (**122**) und (4*R*,2'*R/S*)-*E*-1-(Benzyloxytrimethylsilylacetoxy)-4*N*,5*O*-(*N*-*t*-butyloxycarbonylisopropylidenazoxy)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-penten (**123**)**



150 mg Benzyloxyessigsäureallylester **114** (0.28 mmol) werden in 4.3 ml abs. THF unter Argon auf  $-90^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 1.57 ml Lithiumhexamethyldisilazid (0.54 m in THF) versetzt. Nach 1 h wird auf  $-105^\circ\text{C}$  gekühlt und langsam 0.22 ml Trimethylsilylchlorid zugetropft. Man läßt 1 h bei  $-100^\circ\text{C}$  reagieren, ehe man über Nacht auf RT kommen läßt. Die DC-Kontrolle zeigt einen deutlichen Umsatz. Es wird mit Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wird vom Feststoff abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (10:1 *n*-Hexan / EE). Es wird kein Umlagerungsprodukt aufgefunden. Man erhält 30 mg debenzylierten Hydroxyessigsäureester **122** (0.069 mmol  $\cong$  25%) und 50 mg Trimethylsilylbenzyloxyessigsäureester **123** (0.084 mmol  $\cong$  30%).

Hydroxyessigsäureester **122**:

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.33\text{--}1.74$  (m, 15H; Acetonid- $\text{CH}_3$ , BOC- $\text{CH}_3$ ), 2.53 (bs, 1H; -OH), 3.72 (m, 1H;  $\text{H}_A\text{-5}$ ), 3.88-4.20 (m, 3H;  $\text{H}_B\text{-5}$ , Ac- $\text{CH}_2$ ), 4.60 (m, 3H; H-1, H-4), 5.67 (m, 1H; H-2), 5.95 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.50-6.85 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

**MS** (70 eV, EI,  $110^\circ\text{C}$ ):  $m/e = 435$  (M, 1.9), 379 (11.4), 202 (13.5), 177 (23.6), 144 (16.4), 100 (33.1), 84 (9.9), 83 (12.6), 58 (10.8), 57 (100), 41 (9.4).

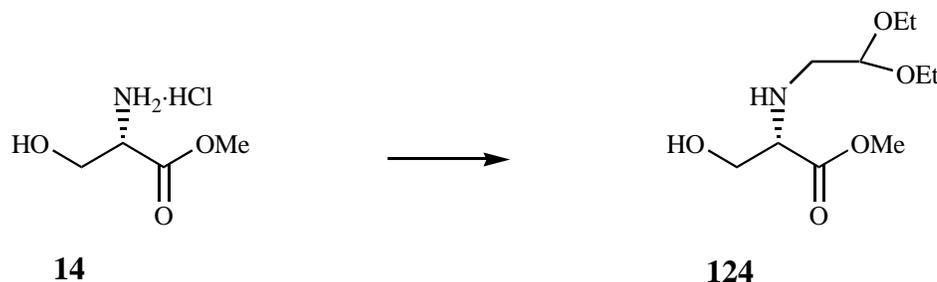
**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3466$  (mb), 2980 (m), 2935 (m), 1748 (s), 1697 (s), 1489 (s), 1378 (s), 1039 (s), 933 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

Trimethylsilylbenzyloxyessigsäureester **123**:

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 0.02$  (s, 9H; Si- $\text{CH}_3$ ), 1.32-1.80 (m, 15H; Acetonid- $\text{CH}_3$ , BOC- $\text{CH}_3$ ), 3.72 (m, 1H;  $\text{H}_A\text{-5}$ ), 4.00 (m, 2H;  $\text{H}_B\text{-5}$ , Ac-CH), 4.37-4.69 (m, 5H; H-1, H-4, Bn- $\text{CH}_2$ ), 5.67 (m, 1H; H-2), 5.96 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.49-6.84 (m, 3H; Pip-CH), 7.16-7.48 (m, 5H; Bn-CH) ppm.

### 3.6 Synthesen und Umsetzungen der Samariumdiiodid-Systeme

#### 3.6.1 (2*S*)-*N*-(2,2-Diethoxyethyl)-serinmethylester (**124**)



5.0 g *L*-Serinmethylester-Hydrochlorid (**14**, 32.2 mmol) werden in 64 ml abs. Acetonitril suspendiert und mit 8.9 g Kaliumcarbonat (2 eq., fein gemörsert) versetzt. Man gibt 9.7 ml Bromacetaldehyddiethylacetal und eine Spatelspitze Tetrabutylammoniumiodid hinzu und läßt 3 d rückflussieren. Anschließend wird mit 80 ml Wasser gewaschen und mit 150 ml EE versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit 60 ml EE extrahiert. Die organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Es wird vom Feststoff abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohöl wird durch Säulenchromatographie gereinigt (1:2 *n*-Hexan / EE). Man erhält 2.2 g 2,2-Diethoxyethylserinester **124** (9.4 mmol  $\cong$  29%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 1.15 (m, 6H; Et-CH<sub>3</sub>), 2.51 (bs, 2H; -NH, -OH), 2.60 (dd,  $J_1 = 4.8$  Hz,  $J_2 = 11.8$  Hz, 1H; N-CH<sub>A</sub>), 2.79 (dd,  $J_1 = 6.8$  Hz,  $J_2 = 11.8$  Hz, 1H; N-CH<sub>B</sub>), 3.28–3.77 (m, 10H; H-2, H-3, Et-CH<sub>2</sub>, O-CH<sub>3</sub>), 4.48 (m, 1H; Acetal-CH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = 15.21 (2C; Et-CH<sub>3</sub>), 50.06 (N-CH<sub>2</sub>), 51.98 (O-CH<sub>3</sub>), 61.72, 62.31, 62.36 (3C; H-3, Et-CH<sub>2</sub>), 62.58 (C-2), 101.98 (Acetal-CH), 173.20 (C-1) ppm.

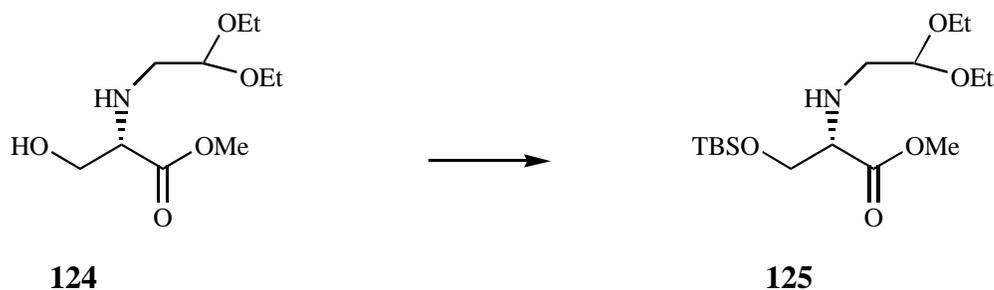
**MS** (70 eV, EI, 80°C):  $m/e$  = 235 (M, 0.2), 144 (15.2), 130 (11.8), 104 (10.9), 103 (100), 75 (47.4), 72 (13.8), 47 (38.3), 18 (24.5).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3441 (mb), 2976 (s), 2931 (s), 1740 (s), 1662 (w), 1375 (m), 1202 (s), 1130 (s), 1064 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Hochauflösende MS:** Molpeak (C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>) ber.: 235.1420  
gef.: 235.1418

$[\alpha]_D^{20} = -18.4^\circ$  (c = 0.49; CHCl<sub>3</sub>).

### 3.6.2 (2*S*)-2-(*N*-(2,2-Diethoxyethyl)-amino)-3-*t*-butyldimethylsilyloxypropansäuremethylester (**125**)



Eine Lösung von 2.1 g 2,2-Diethoxyethylserinester **124** (8.9 mmol) in 46 ml abs. Methylenchlorid wird mit 1.3 g Imidazol (2 eq.) versetzt und auf 0°C gekühlt. Man tropft 4.2 g *t*-Butyldimethylsilylchlorid (1.5 eq., 50% in *n*-Hexan) in 7.0 ml abs. Methylenchlorid hinzu und läßt 16 h auf RT kommend reagieren. Es wird mit 50 ml Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wird dreimal mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird vom Feststoff abgesaugt und das Solvens im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (4:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 2.9 g Silyloxyserinester **125** (8.3 mmol  $\cong$  93%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 0.02, 0.04 (2x s, 6H; Si-CH<sub>3</sub>), 0.80, 0.84 (2x s, 9H; -CH<sub>3</sub>), 1.13 (m, 6H; Et-CH<sub>3</sub>), 2.26 (bs, 1H; -NH), 2.56 (dd,  $J_1 = 5.0$  Hz,  $J_2 = 11.8$  Hz, 1H; N-CH<sub>A</sub>), 2.76 (dd,  $J_1 = 5.8$  Hz,  $J_2 = 11.8$  Hz, 1H; N-CH<sub>B</sub>), 3.34 (t,  $J = 4.8$  Hz, 1H; H-2), 3.40–3.81 (m, 9H; H-3, Et-CH<sub>2</sub>, O-CH<sub>3</sub>), 4.53 (t,  $J = 5.5$  Hz, 1H; Acetal-CH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = -5.69 (2C; Si-CH<sub>3</sub>), 15.25 (2C; Et-CH<sub>3</sub>), 18.04 (Si-C), 25.62 (3C; -CH<sub>3</sub>), 50.01 (N-CH<sub>2</sub>), 51.61 (O-CH<sub>3</sub>), 61.57, 62.26 (2C; Et-CH<sub>2</sub>), 63.02 (C-2), 64.06 (C-3), 102.08 (Acetal-CH), 173.34 (C-1) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 60°C):  $m/e$  = 349 (M, 0.8), 305 (15.3), 304 (15.9), 292 (16.9), 290 (12.2), 246 (31.7), 158 (16.0), 103 (100), 75 (23.4).

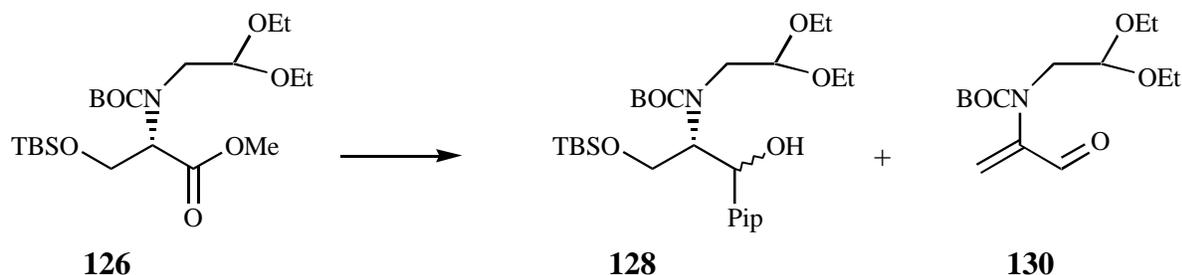
**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3345 (wb), 2930 (s), 1858 (s), 1745 (s), 1665 (w), 1472 (m), 1464 (m), 1256 (m), 838 (s), 757 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Hochauflösende MS:** Molpeak (C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>5</sub>Si) ber.: 349.2285  
gef.: 349.2285

$[\alpha]_D^{20} = -16.5^\circ$  (c = 1.59; CHCl<sub>3</sub>).



### 3.6.4 (1*R*/5,2*S*)-2-(*N*-*t*-Butyloxycarbonyl-*N*-(2,2-diethoxyethyl)-amido)-3-*t*-butyldimethylsilyloxy-1-(3,4-methylenedioxyphenyl)-1-propanol (**128**)



270 mg BOC-Silyloxyester **126** (0.60 mmol) werden unter Argon in 2.4 ml abs. Toluol gelöst. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  tropft man 0.72 ml DIBAH-Lösung (1.2 eq., 1.0 m in Cyclohexan) hinzu und läßt 4 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  reagieren. Da noch immer deutlich Edukt vorhanden ist (DC-Kontrolle), tropft man weitere 0.72 ml DIBAH-Lösung (1.2 eq., 1.0 m in Cyclohexan) hinzu und läßt 2 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  reagieren, bis sich das Edukt komplett umgesetzt hat. Es wird mit wenig kaltem Methanol versetzt und auf 10%ige Citronensäure gegeben. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird vom Feststoff abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Aldehyd **127** (0.60 mmol) wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

0.09 ml Brommethylenedioxybenzol (**67**, 1.2 eq.) werden in 2.9 ml abs. THF gelöst. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  tropft man 0.45 ml *n*-BuLi-Lösung (1.2 eq., 1.6 m in *n*-Hexan) hinzu und läßt 1 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  reagieren. Anschließend wird der frisch hergestellte Aldehyd **127** (0.60 mmol) in 1.5 ml abs. THF zugegeben. Es wird über Nacht auf RT kommend gerührt. Nach Waschen mit Wasser und Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und das Rohöl durch Säulenchromatographie gereinigt (20:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 50 mg Piperonylmethanol **128** (0.09 mmol  $\cong$  15%), neben 60 mg überreduzierten Alkohol **129** (0.14 mmol  $\cong$  23%) und 100 mg Eliminationsprodukt **130** (0.35 mmol  $\cong$  58%), das z.T. schon bei der DIBAH-Reduktion entstanden ist.

Piperonylmethanol **128**:

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = -0.06, -0.04$  (2x s, 6H; Si- $\text{CH}_3$ ), 0.83 (s, 9H;  $-\text{CH}_3$ ), 1.21 (m, 6H; Et- $\text{CH}_3$ ), 1.44, 1.47 (2x s, 9H; BOC- $\text{CH}_3$ ), 3.13, 3.32 (2x m, 2H; N- $\text{CH}_2$ ), 3.47–3.88 (m, 6H; H-3, Et- $\text{CH}_2$ ), 4.02 (m, 1H; H-2), 4.61 (t,  $J = 6.9$  Hz, 1H; Acetal- $\text{CH}$ ), 4.90 (bs, 1H;  $-\text{OH}$ ), 5.05, 5.36 (2x bs, 1H; H-1), 5.90 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.69–7.00 (m, 3H; Pip- $\text{CH}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = -5.56$  (2C; Si- $\text{CH}_3$ ), 15.24, 15.40 (2C; Et- $\text{CH}_3$ ), 17.98 (Si-C), 25.78 (3C;  $-\text{CH}_3$ ), 28.46 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 59.34 (N- $\text{CH}_2$ ), 63.17–63.71 (4C; C-2, C-3, Et- $\text{CH}_2$ ), 75.27 (C-1), 80.48 (BOC-C), 100.79 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 101.94 (Acetal- $\text{CH}$ ), 106.76, 107.78, 119.18 (3C; Pip- $\text{CH}$ ), 136.30, 146.37, 147.40 (3C; Pip-C), 156.27 (BOC-CO) ppm.

**MS** (70 eV, EI,  $150^{\circ}\text{C}$ ):  $m/e = 541$  (M, 0.3), 290 (24.6), 244 (40.5), 112 (73.4), 103 (100), 84 (35.3), 75 (62.0), 73 (44.7), 57 (79.4), 47 (28.1).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3420$  (mb), 2930 (s), 2858 (s), 1693 (s), 1671 (s), 1490 (s), 1445 (s), 1249 (s), 838 (s), 776 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{NO}_8\text{Si}$ ) ber.: 541.3071  
gef.: 541.3071

$[\alpha]_D^{20} = -69.2^\circ$  ( $c = 1.11$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

(2*R*)-2-(*N-t*-Butyloxycarbonyl-*N*-(2,2-diethoxyethyl)-amido)-3-*t*-butyldimethylsilyloxy-1-propanol (**129**):

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = -0.01$  (s, 6H; Si- $\text{CH}_3$ ), 0.83 (s, 9H; - $\text{CH}_3$ ), 1.20 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H; Et- $\text{CH}_3$ ), 1.44 (s, 9H; BOC- $\text{CH}_3$ ), 3.03–3.40 (m, 2H; N- $\text{CH}_2$ ), 3.45–3.84 (m, 7H; H-2, H-3, Et- $\text{CH}_2$ ), 4.00 (m, 2H; H-1), 4.68, 4.91 (2x m, 1H; Acetal-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = -5.59$  (2C; Si- $\text{CH}_3$ ), 14.92, 15.37 (2C; Et- $\text{CH}_3$ ), 18.08 (Si-C), 25.77 (3C; - $\text{CH}_3$ ), 28.36 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 47.50, 49.26 (N- $\text{CH}_2$ ), 60.74–64.28 (5C; C-1, C-2, C-3, Et- $\text{CH}_2$ ), 80.11 (BOC-C), 100.96, 101.79 (Acetal-CH), 155.04 (BOC-CO) ppm.

2-(*N-t*-Butyloxycarbonyl-*N*-(2,2-diethoxyethyl)-amido)-2-propenal (**130**):

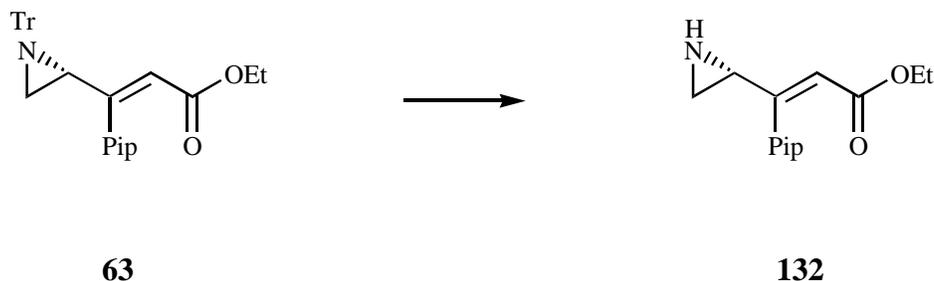
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.12$  (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H; Et- $\text{CH}_3$ ), 1.36 (s, 9H; BOC- $\text{CH}_3$ ), 3.44 (m, 4H; Et- $\text{CH}_2$ , N- $\text{CH}_2$ ), 3.62 (m, 2H; Et- $\text{CH}_2$ ), 4.61 (t,  $J = 5.8$  Hz, 1H; Acetal-CH), 5.81 (s, 1H;  $\text{H}_A-3$ ), 5.99 (s, 1H;  $\text{H}_B-3$ ), 9.29 (s, 1H; H-1) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 15.13$  (2C; Et- $\text{CH}_3$ ), 27.90 (3C; BOC- $\text{CH}_3$ ), 52.55 (N- $\text{CH}_2$ ), 63.12 (Et- $\text{CH}_2$ ), 81.35 (BOC-C), 100.91 (Acetal-CH), 123.12 (C-3), 148.32 (C-2), 153.57 (BOC-CO), 188.37 (C-1) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 50°C):  $m/e = 287$  (M, 0.4), 142 (7.0), 104 (6.4), 103 (100), 75 (42.5), 57 (34.8), 56 (6.9), 47 (21.3), 41 (10.4), 29 (10.7).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3413$  (wb), 3112 (w), 2977 (s), 2932 (m), 1714 (s), 1626 (m), 1456 (m), 1367 (s), 1251 (s), 1064 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

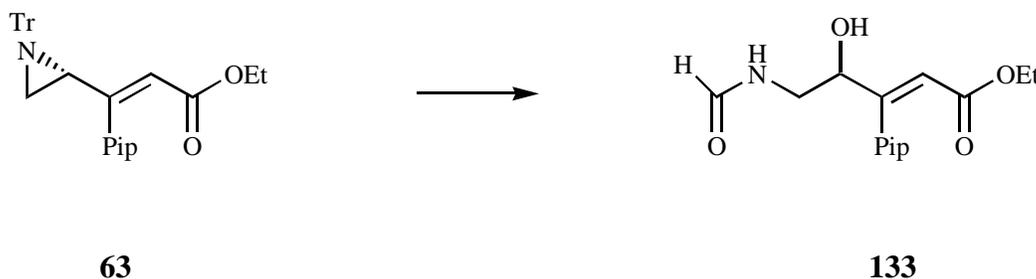
**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ ) ber.: 287.1733  
gef.: 287.1733

3.6.5 (4*R*)-*E*-4,5-Epimino-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-pentensäureethylester (**132**)

Eine Lösung von 0.89 g *E*-*N*-Tritylaziridinester **63** (1.77 mmol) in 9.7 ml Chloroform wird auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit 0.14 ml Methanol (2 eq.) und 2.7 ml Ameisensäure / Chloroform (1:1) versetzt. Man läßt 6 h bei  $-20^{\circ}\text{C}$  reagieren (Edukt hat sich komplett umgesetzt). Nach Zugabe von 12 ml Toluol wird mit festem Kaliumcarbonat basisch gestellt (langsam). Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend vom Feststoff abgesaugt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (1:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.32 g *E*-Aziridinacrylester **132** (1.23 mmol  $\cong$  70%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.13 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H; Et- $\text{CH}_3$ ), 1.19 (m, 1H; -NH), 1.60 (d,  $J$  = 3.0 Hz, 1H;  $\text{H}_A$ -5), 2.00 (d,  $J$  = 5.5 Hz, 1H;  $\text{H}_B$ -5), 2.69 (m, 1H; H-4), 4.04 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H; Et- $\text{CH}_2$ ), 5.95 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.09 (s, 1H; H-2), 6.57–6.96 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 14.02 (Et- $\text{CH}_3$ ), 26.96 (C-5), 35.07 (C-4), 59.90 (Et- $\text{CH}_2$ ), 101.14 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 108.00, 108.69 (2C; Pip-CH), 118.03, 121.77 (2C; C-2, Pip-CH), 138.20, 147.32, 147.57 (3C; Pip-C), 156.22 (C-3), 165.48 (C-1) ppm.

3.6.6 (4*R/S*)-*E*-5-Formylamido-4-hydroxy-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-pentensäureethylester (**133**)

Eine Lösung von 1.05 g *E*-*N*-Tritylaziridinester **63** (1.77 mmol) in 22.0 ml Chloroform wird auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit 7.6 ml Ameisensäure versetzt. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur kommend reagieren (Edukt hat sich komplett umgesetzt). Nach Zugabe von 22 ml Toluol wird mit festem Kaliumcarbonat basisch gestellt (langsam). Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend vom Feststoff abgesaugt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum ent-

fernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (1:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.50 g *E*-*N*-Formylacrylester **133** (1.63 mmol  $\cong$  92%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.12 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H; Et- $\text{CH}_3$ ), 3.11 (m, 1H;  $\text{H}_A$ -5), 3.52 (m, 1H;  $\text{H}_B$ -5), 4.02 (m, 2H; Et- $\text{CH}_2$ ), 4.28 (m, 1H; -OH), 4.54 (m, 1H; H-4), 5.95 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.14 (m, 2H; H-2, -NH), 6.55–6.84 (m, 3H; Pip-CH), 8.12 (s, 1H; Formyl-H) ppm.

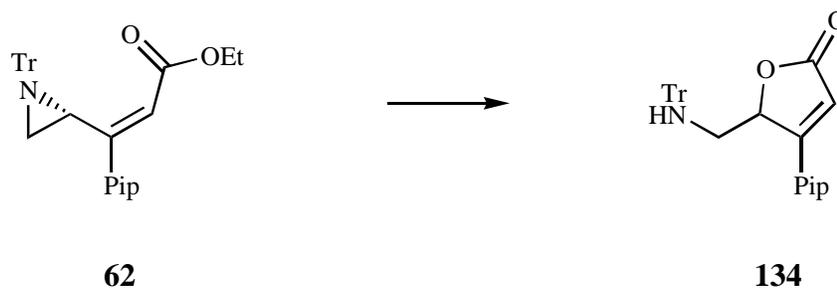
**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 13.53 (Et- $\text{CH}_3$ ), 42.21 (C-5), 59.78 (Et- $\text{CH}_2$ ), 73.65 (C-4), 100.85 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 107.75, 108.10 (2C; Pip-CH), 117.55 (C-2), 120.83 (Pip-CH), 130.10, 147.01, 147.25 (3C; Pip-C), 156.61 (C-3), 162.48, 166.14 (2C; C-1, Formyl-CO) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 120°C):  $m/e$  = 307 (M, 31.8), 250 (26.9), 249 (95.6), 217 (25.0), 204 (36.9), 203 (100), 176 (52.1), 175 (46.8), 147 (45.0), 59 (26.9).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3350 (sb), 3069 (w), 2900 (m), 1666 (sb), 1489 (s), 1240 (s), 1039 (s), 935 (m), 813 (m), 732 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\alpha]_D^{20}$  = +78.8° ( $c$  = 0.51;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.6.7 (5*R*/*S*)-*Z*-5-Hydro-4-(3,4-methylenedioxyphenyl)-5-(triphenylmethylaminomethyl)-2-furanon (**134**)



Eine Lösung von 0.50 g *Z*-*N*-Tritylaziridinester **62** (0.99 mmol) in 5.5 ml Chloroform wird auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 0.05 ml Methanol (1.2 eq.) und 1.5 ml Ameisensäure / Chloroform (1:1) versetzt. Man läßt 4 h bei  $-20^\circ\text{C}$  reagieren (Edukt hat sich komplett umgesetzt). Nach Zugabe von 10 ml Toluol wird mit festem Kaliumcarbonat basisch gestellt (langsam). Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend vom Feststoff abgesaugt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (1:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält als einzig identifizierbares Produkt 30 mg *Z*-*N*-Tritylbutenolid **134** (0.06 mmol  $\cong$  6%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.58 (bs, 2H; -NH), 2.37, 2.79 (2x m, 2H; N- $\text{CH}_2$ ), 5.46 (m, 1H; H-5), 6.04, 6.06 (2x s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.21 (s, 1H; H-3), 6.77–6.96 (m, 3H; Pip-CH), 7.06–7.44 (m, 15H; Trityl-CH) ppm.

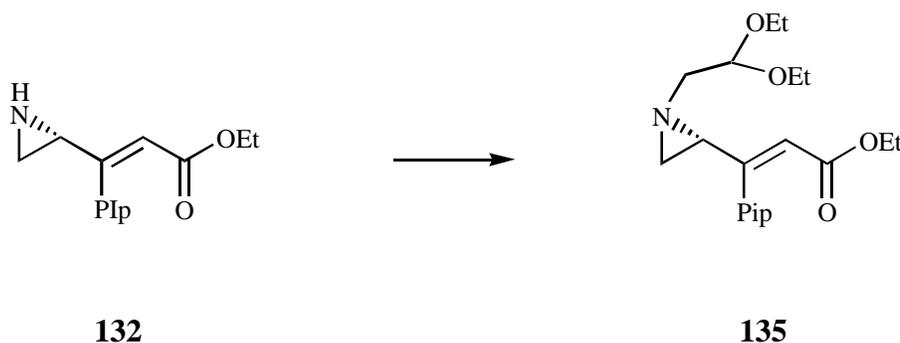
**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 46.54 (N-CH<sub>2</sub>), 70.50 (Trityl-C), 82.60 (C-5), 101.89 (Pip-CH<sub>2</sub>), 107.05, 108.87 (2C; Pip-CH), 113.27 (C-3), 121.98 (Pip-CH), 124.01 (Pip-C), 126.45–128.43 (15C; Trityl-CH), 145.36 (3C; Trityl-C), 148.60, 149.04 (2C; Pip-C), 150.88 (C-4), 165.35 (C-2) ppm.

**MS** (80 eV, EI, 80°C):  $m/e$  = 475 (M, 0.4), 398 (4.3), 244 (23.7), 243 (100), 199 (4.4), 194 (5.1), 182 (10.9), 165 (18.2), 91 (7.2).

**IR** (KBr, Pille):  $1/\lambda$  = 3434 (mb), 2904 (w), 1752 (s), 1601 (m), 1489 (s), 1449 (s), 1249 (m), 1168 (m), 1036 (s), 707 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\alpha]_D^{20}$  =  $-20.3^\circ$  ( $c$  = 0.34;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.6.8 (4*R*)-*E*-4,5-(*N*-(2,2-Diethoxyethyl)-epimino)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-pentensäureethylester (**135**)



0.26 g *E*-Aziridinderivat **132** (1.00 mmol) werden in 2.0 ml abs. Acetonitril gelöst und mit 0.90 ml Bromacetaldehyddiethylacetal, 0.26 g Kaliumcarbonat (getrocknet und gemörsert) und einer Spatelspitze 18-Krone-6 versetzt. Man rückflusiert 4 d und filtriert anschließend vom Feststoff ab. Nach Extraktion des Feststoffes mit Diethylether wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (4:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.10 g *N*-Diethoxyethylaziridinderivat **135** (0.27 mmol  $\cong$  27%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 0.99–1.31 (m, 9H; Et-CH<sub>3</sub>), 1.63 (d,  $J$  = 5.5 Hz, 1H; H<sub>A</sub>-5), 1.75 (d,  $J$  = 3.0 Hz, 1H; H<sub>B</sub>-5), 2.10 (m, 1H; H-4), 2.27, 2.64 (2x dd,  $J_1$  = 5.0 Hz,  $J_2$  = 12.5 Hz, 2H; N-CH<sub>2</sub>), 3.41–3.76 (m, 4H; Et-CH<sub>2</sub>), 4.00 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H; Et-CH<sub>2</sub>), 4.69 (t,  $J$  = 5.0 Hz, 1H; Acetal-CH), 5.90 (s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.05 (s, 1H; H-2), 6.56–6.80 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 13.98 (Et-CH<sub>3</sub>), 15.30, 15.33 (2C; Et-CH<sub>3</sub>), 36.73 (C-5), 43.80 (C-4), 59.73 (Et-CH<sub>2</sub>), 62.66, 62.82, 62.85 (3C; Et-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>), 100.99 (Pip-CH<sub>2</sub>), 102.46 (Acetal-CH), 107.79, 108.52 (2C; Pip-CH), 116.67 (C-2), 121.31 (Pip-CH), 131.44, 147.06, 147.41 (3C; Pip-C), 155.82 (C-3), 166.13 (C-1) ppm.

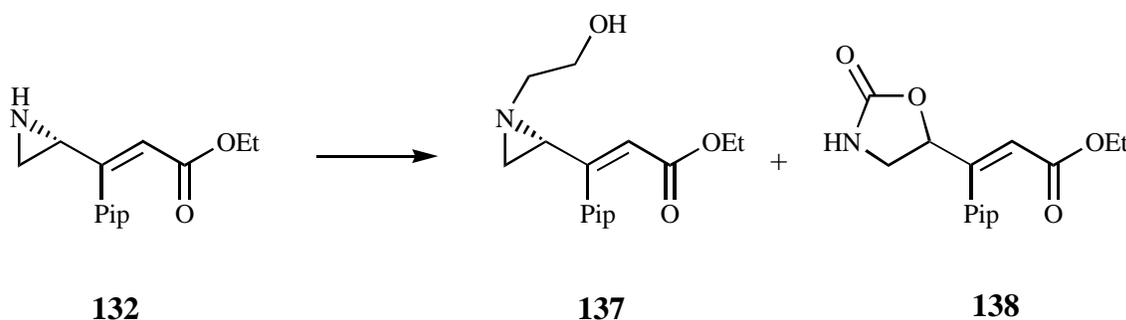
**MS** (70 eV, EI, 120°C):  $m/e = 377$  (M, 7.7), 332 (10.6), 274 (22.7), 262 (9.1), 258 (9.2), 232 (18.8), 103 (100), 75 (64.5), 47 (48.9), 29 (14.9).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 2977$  (s), 2931 (s), 2898 (s), 1721 (s), 1638 (m), 1606 (w), 1490 (s), 1443 (s), 1241 (s), 937 (m), 811 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_6$ ) ber.: 377.1838  
gef.: 377.1854

$[\alpha]_D^{20} = -155.4^\circ$  ( $c = 0.20$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.6.9 (4*R*)-*E*-4,5-(*N*-(2-Hydroxyethyl)-epimino)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-pentensäureethylester (**137**)



0.25 g *E*-Aziridinester **132** (0.96 mmol) werden in 2.0 ml abs. Acetonitril gelöst und mit 0.69 ml Bromethanol, 0.41 g Kaliumcarbonat (getrocknet und gemörsert) und einer Spatelspitze 18-Krone-6 versetzt. Man rückflusiert 10 h und filtriert anschließend vom Feststoff ab. Nach Extraktion des Feststoffes mit Acetonitril wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (1:2 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.14 g *N*-Hydroxyethylaziridinester **137** (0.46 mmol  $\cong$  48%) neben geringen Mengen Oxazolidinon **138**.

Hydroxyethylaziridinester **137**:

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.14$  (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H; Et- $\text{CH}_3$ ), 1.72 (d,  $J = 6.3$  Hz, 1H;  $\text{H}_A-5$ ), 1.85 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H;  $\text{H}_B-5$ ), 2.12 (m, 1H; H-4), 2.29 (bs, 1H; -OH), 2.50 (2x dt,  $J_1 = 2.5$  Hz,  $J_2 = 5.0$  Hz, 2H; N- $\text{CH}_2$ ), 3.77 (t,  $J = 5.0$  Hz, 2H; O- $\text{CH}_2$ ), 4.00 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2H; Et- $\text{CH}_2$ ), 5.96 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.06 (s, 1H; H-2), 6.57–6.84 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 14.00$  (Et- $\text{CH}_3$ ), 37.10 (C-5), 43.48 (C-4), 59.89, 61.79, 62.14 (3C; Et- $\text{CH}_2$ , N- $\text{CH}_2$ , O- $\text{CH}_2$ ), 101.07 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 107.89, 108.46 (2C; Pip-CH), 116.74 (C-2), 121.28 (Pip-CH), 131.38, 147.16, 147.51 (3C; Pip-C), 155.49 (C-3), 166.02 (C-1) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 100°C):  $m/e = 305$  (M, 8.9), 274 (13.7), 260 (6.3), 232 (100), 233 (15.9), 204 (29.0), 203 (7.7), 187 (7.2), 85 (18.6), 83 (27.7).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3420$  (mb), 2981 (m), 2938 (m), 2901 (m), 1717 (s), 1638 (m), 1490 (s), 1441 (s), 1040 (s), 936 (m), 755 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ ) ber.: 305.1263  
gef.: 305.1260

$[\alpha]_D^{20} = -79.1^\circ$  ( $c = 0.12$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

(1'*R/S*)-*E*-3-(4*N*,20-Oxazolidin-3-onyl)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-propensäureethylester (**138**):

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.15$  (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H; Et- $\text{CH}_3$ ), 3.32, 3.69 (2x bt,  $J = 7.9$  Hz, 2H; H-5'), 4.06 (m, 2H; Et- $\text{CH}_2$ ), 5.28 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1H; H-1'), 5.78 (bs, 1H; -NH), 5.96 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.22 (s, 1H; H-2), 6.60–6.86 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 13.96$  (Et- $\text{CH}_3$ ), 44.94 (C-5'), 60.37 (Et- $\text{CH}_2$ ), 77.51 (C-1'), 101.36 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 108.46, 108.59 (2C; Pip-CH), 118.35 (C-2), 121.59 (Pip-CH), 127.91, 147.77, 148.15 (3C; Pip-C), 151.50 (C-3), 158.75 (N-CO-O), 165.27 (C-1) ppm.

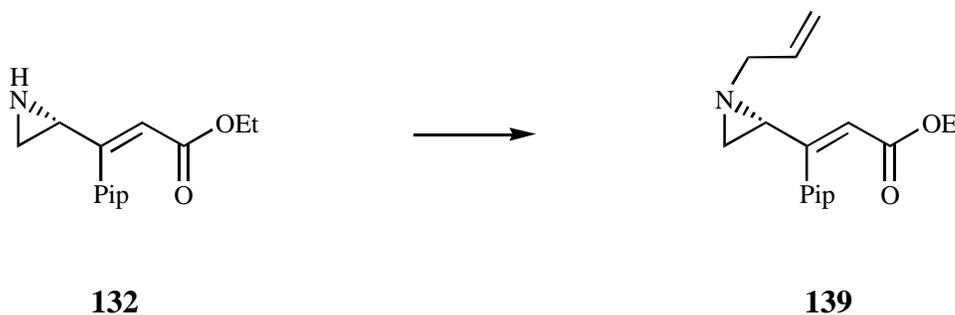
**MS** (70 eV, EI,  $150^\circ\text{C}$ ):  $m/e = 305$  (M, 98.7), 216 (100), 188 (55.0), 187 (23.6), 186 (46.0), 175 (24.2), 146 (22.0), 84 (37.4), 44 (20.1), 43 (28.7).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3355$  (mb), 2987 (m), 1773 (s), 1722 (s), 1491 (s), 1241 (s), 1170 (s), 1075 (s), 1037 (s), 775 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_6$ ) ber.: 305.0899  
gef.: 305.0897

$[\alpha]_D^{20} = +7.3^\circ$  ( $c = 0.15$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.6.10 (4*R*)-*E*-4,5-(*N*-(2-Propenyl)-epimino)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-pentensäureethylester (**139**)



0.77 g *E*-Aziridinester **132** (2.95 mmol) werden in 9.0 ml abs. Acetonitril gelöst und mit 1.3 ml 3-Brom-1-propen (5 eq.), 1.2 g Kaliumcarbonat (getrocknet und gemörsert) und zwei Spatelspitzen 18-Krone-6 versetzt. Man rührt 10 h bei Raumtemperatur und filtriert anschließend vom Feststoff ab. Nach Extraktion des Feststoffes mit Acetonitril wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt (mit Argon belüften!!!) und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (7:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.82 g *N*-Allylaziridinester **139** (2.72 mmol  $\cong$  92%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.15 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H; Et- $\text{CH}_3$ ), 1.65 (d,  $J$  = 5.5 Hz, 1H;  $\text{H}_A$ -5), 1.84 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1H;  $\text{H}_B$ -5), 2.01 (m, 1H; H-4), 2.84, 3.09 (2x dd,  $J_1$  = 5.5 Hz,  $J_2$  = 14.5 Hz, 2H; N- $\text{CH}_2$ ), 4.00 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H; Et- $\text{CH}_2$ ), 5.04–5.33 (m, 2H; =  $\text{CH}_2$ ), 5.80–6.02 (m, 3H; - $\text{CH}=\text{}$ , Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.08 (s, 1H; H-2), 6.59–6.85 (m, 3H; Pip- $\text{CH}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 13.92 (Et- $\text{CH}_3$ ), 37.29 (C-5), 43.39 (C-4), 59.69, 62.81 (2C; Et- $\text{CH}_2$ , N- $\text{CH}_2$ ), 100.94 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 107.74, 108.46 (2C; Pip- $\text{CH}$ ), 116.45 (=  $\text{CH}_2$ ), 116.54 (C-2), 121.26 (Pip- $\text{CH}$ ), 134.72 (- $\text{CH}=\text{}$ ), 134.93, 147.03, 147.38 (3C; Pip-C), 155.67 (C-3), 166.02 (C-1) ppm.

MS (70 eV, EI, 100°C):  $m/e$  = 301 (M, 22.4), 300 (15.0), 262 (13.7), 233 (12.6), 232 (72.8), 229 (17.5), 228 (100), 204 (47.5), 203 (12.9), 187 (44.1), 175 (12.4), 110 (11.8), 39 (16.1).

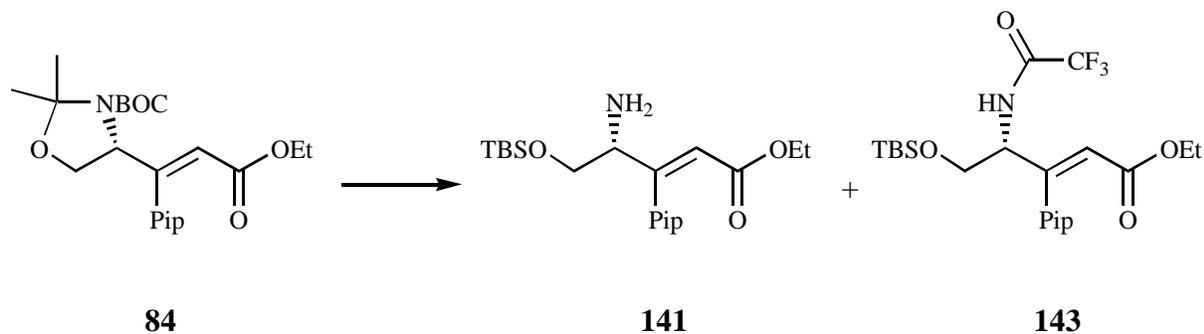
IR (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 2981 (m), 2901 (m), 1720 (s), 1644 (m), 1503 (s), 1490 (s), 1441 (s), 1242 (s), 1039 (s), 811 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ ) ber.: 301.1314  
gef.: 301.1325

$[\alpha]_D^{20} = -121.3^\circ$  ( $c = 0.39$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.6.11 (4*R*)-*E*-4-Amino-5-*t*-butyldimethylsilyloxy-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-pentensäureethylester (**141**)

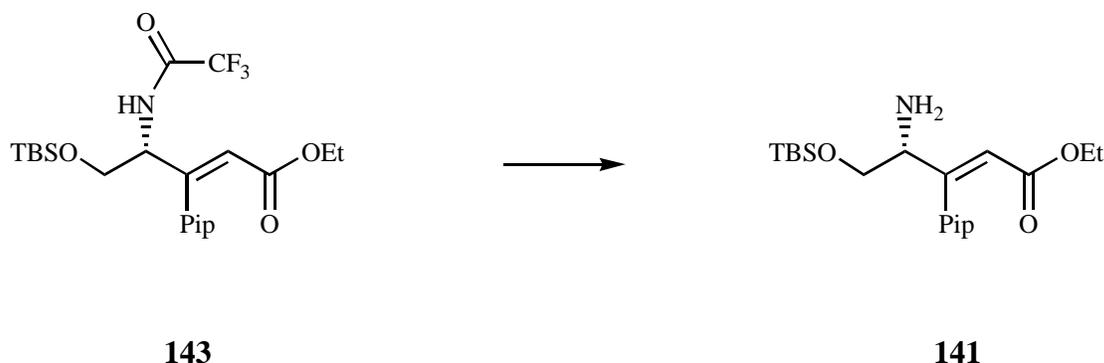
#### Methode A:



Zu einer Lösung von 1.53 g Garneracrylester **84** (3.65 mmol) in 26.0 ml Methylenechlorid werden unter Eiskühlung 2.83 ml TFA getropft. Es wird auf Raumtemperatur kommend 8 h gerührt (DC-Kontrolle zeigt kein Edukt, aber 2 neue Flecke). Das Lösungsmittel wird im Vakuum sorgfältig entfernt. Danach wird zweimal in Chloroform aufgenommen und azeotrop

getrocknet. Das Rohöl wird in 18.4 ml Methylenchlorid gelöst und auf 0°C gekühlt. Man tropft 3.1 ml Triethylamin (6 eq.) gefolgt von 1.98 g *t*-Butyldimethylsilylchlorid (1.8 eq., 50% in *n*-Hexan) hinzu und läßt auf RT kommend über Nacht reagieren. Nach Waschen mit Wasser und nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit 80 ml Methylenchlorid extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (6:1 *n*-Hexan / EE, später 1:1). Man erhält 0.95 g Silyloxyaminoester **141** (2.41 mmol  $\cong$  66%) und 0.57 g Trifluoracetamidoester **143** (1.16 mmol  $\cong$  32%).

### Methode B:



Zu einer Suspension von 0.72 g Natriumborhydrid (5 eq.) in 18.9 ml abs. Ethanol werden bei 0°C 1.86 g Trifluoracetamidoester **143** (3.80 mmol) in 18.9 ml abs. Ethanol getropft. Man läßt auf Raumtemperatur kommend über Nacht reagieren. Anschließend wird mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Das Volumen wird im Vakuum auf die Hälfte eingeeengt und hinterher viermal mit 100 ml Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohöl durch Säulenchromatographie gereinigt (1:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.79 g Silyloxyaminoester **141** (2.01 mmol  $\cong$  53%).

### Silyloxyaminoester **141**:

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = -0.03 (s, 6H; Si-CH<sub>3</sub>), 0.84 (s, 9H; -CH<sub>3</sub>), 1.10 (t, J = 7.0 Hz, 3H; Et-CH<sub>3</sub>), 1.64 (bs, 2H; -NH<sub>2</sub>), 3.33 (dd, J<sub>1</sub> = 6.5 Hz, J<sub>2</sub> = 10.0 Hz, 1H; H<sub>A</sub>-5), 3.56 (dd, J<sub>1</sub> = 4.0 Hz, J<sub>2</sub> = 10.0 Hz, 1H; H<sub>B</sub>-5), 3.72 (m, 1H; H-4), 4.00 (q, J = 7.0 Hz, 2H; Et-CH<sub>2</sub>), 5.93 (s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.12 (s, 1H; H-2), 6.55–6.80 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = -5.49 (2C; Si-CH<sub>3</sub>), 13.98 (Et-CH<sub>3</sub>), 18.14 (Si-C), 25.77 (3C; -CH<sub>3</sub>), 59.65 (C-4), 59.80 (Et-CH<sub>2</sub>), 65.72 (C-5), 101.01 (Pip-CH<sub>2</sub>), 107.94, 108.34 (2C; Pip-CH), 118.30 (C-2), 120.98 (Pip-CH), 132.00, 147.25, 147.84 (3C; Pip-C), 158.46 (C-3), 166.20 (C-1) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 100°C): m/e = 393 (M, 11.6), 336 (31.7), 249 (15.2), 248 (100), 203 (14.8), 202 (44.7), 175 (9.6), 174 (53.4), 172 (15.2), 74 (7.4).

**IR** (KBr, Film): 1/λ = 3387 (w), 2930 (s), 2857 (s), 1724 (s), 1644 (m), 1489 (s), 1239 (s), 1041 (s), 938 (m), 838 (s), 778 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Hochauflösende MS:** Molpeak (C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>5</sub>Si) ber.: 393.1971  
gef.: 393.1952

$[\alpha]_D^{20} = +60.2^\circ$  (c = 1.04; CHCl<sub>3</sub>).

(4*R*)-*E*-5-*t*-Butyldimethylsilyloxy-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-trifluoracetamido-2-pentensäureethylester (**143**):

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz): δ = 0.04 (s, 6H; Si-CH<sub>3</sub>), 0.88 (s, 9H; -CH<sub>3</sub>), 1.10 (t, J = 7.0 Hz, 3H; Et-CH<sub>3</sub>), 3.64 (m, 2H; H-5), 4.03 (q, J = 7.0 Hz, 2H; Et-CH<sub>2</sub>), 4.66 (m, 1H; H-4), 5.82 (s, 1H; H-2), 5.96 (s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.64–6.84 (m, 3H; Pip-CH), 6.96 (bd, J = 7.5 Hz, 1H; -NH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR, DEPT (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz): δ = -5.72 (2C; Si-CH<sub>3</sub>), 13.93 (Et-CH<sub>3</sub>), 18.08 (Si-C), 25.64 (3C; -CH<sub>3</sub>), 56.73 (C-4), 60.16, 61.93 (2C; C-5, Et-CH<sub>2</sub>), 101.23 (Pip-CH<sub>2</sub>), 108.21, 108.54 (2C; Pip-CH), 118.88 (C-2), 121.47 (Pip-CH), 130.55, 147.57, 147.80 (3C; Pip-C), 153.01 (C-3), 165.19 (C-1), 171.67 (N-CO) ppm.

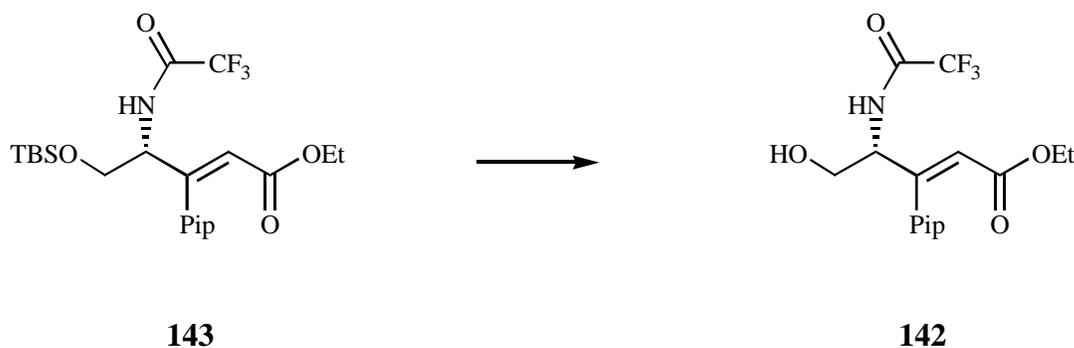
MS (70 eV, EI, 180°C): m/e = 489 (M, 12.3), 433 (28.0), 432 (100), 89 (39.2), 86 (37.7), 84 (58.3), 77 (55.1), 75 (65.4), 73 (99.4), 44 (43.5).

IR (KBr, Film): 1/λ = 3424 (w), 3321 (m), 3076 (w), 2931 (s), 1728 (s), 1648 (w), 1490 (s), 1241 (s), 1175 (s), 1041 (s), 838 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Hochauflösende MS:** Molpeak (C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>6</sub>Si) ber.: 489.1794  
gef.: 489.1765

$[\alpha]_D^{20} = +92.5^\circ$  (c = 0.75; CHCl<sub>3</sub>).

### 3.6.12 (4*R*)-*E*-5-Hydroxy-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-trifluoracetamido-2-pentensäureethylester (**142**)



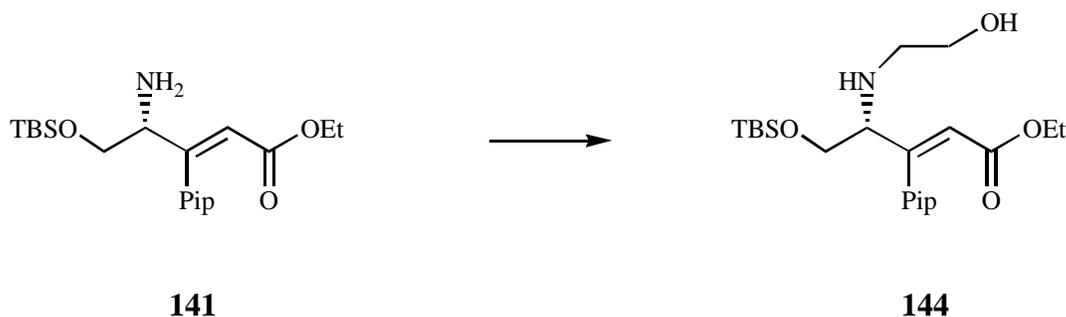
8.8 mg frisch gemörseretes Kaliumhydroxid (1.1 eq.) und 10.6 mg Tetrabutylammoniumiodid (0.2 eq.) werden in 0.6 ml abs. THF suspendiert. Im Ultraschallbad tropft man langsam 70 mg

Trifluoracetamidoester **143** (0.14 mmol) in 0.6 ml abs. THF gefolgt von 22.4  $\mu\text{l}$  Bromethanol (2.2 eq.) hinzu und läßt 10 h im Ultraschallbad reagieren. Es ist keine Umsetzung erkennbar (DC-Kontrolle). Daher wird mit 1.0 ml Acetonitril verdünnt und mit weitere 100  $\mu\text{l}$  Bromethanol und jeweils einer Spatelspitze Kaliumcarbonat und 18-Krone-6 versetzt. Es wird über Nacht rückflusiert (Das Edukt hat sich komplett umgesetzt). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (2:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 50 mg desilyliertes Produkt **142** (0.13 mmol  $\cong$  93%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.08 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H; Et- $\text{CH}_3$ ), 2.85 (bs, 1H; -OH), 3.68 (m, 2H; H-5), 3.96 (m, 2H; Et- $\text{CH}_2$ ), 4.67 (m, 1H; H-4), 5.86 (s, 1H; H-2), 5.95 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.62–6.80 (m, 3H; Pip-CH), 7.40 (bd,  $J$  = 7.5 Hz, 1H; -NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 13.79 (Et- $\text{CH}_3$ ), 57.56 (C-4), 60.30, 61.30 (2C; C-5, Et- $\text{CH}_2$ ), 101.20 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 108.18, 108.43 (2C; Pip-CH), 118.76 (C-2), 121.34 (Pip-CH), 130.51, 147.50, 147.77 (3C; Pip-C), 152.81 (C-3), 165.64 (C-1), 172.12 (N-CO) ppm.

### 3.6.13 (4*R*)-*E*-5-*t*-Butyldimethylsilyloxy-4-(*N*-(2-hydroxyethyl)-amino)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-pentensäureethylester (**144**)



0.33 g Silyloxyaminoester **141** (0.84 mmol) werden in 2.5 ml abs. Acetonitril gelöst und mit 0.30 ml Bromethanol (5 eq.), 0.35 g Kaliumcarbonat (3 eq., getrocknet und gemörsert) und einer Spatelspitze 18-Krone-6 versetzt. Man rückflusiert 3 d und filtriert anschließend vom Feststoff ab. Nach Extraktion des Feststoffes mit Acetonitril wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (2:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.14 g *N*-Hydroxyethylaminoester **144** (0.32 mmol  $\cong$  38%) und 70 mg Edukt **141** (0.18 mmol  $\cong$  21%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = -0.02 (s, 6H; Si- $\text{CH}_3$ ), 0.84 (s, 9H; - $\text{CH}_3$ ), 1.11 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H; Et- $\text{CH}_3$ ), 1.98 (bs, 2H; -NH, -OH), 2.76, 2.88 (2x m, 2H; N- $\text{CH}_2$ ), 3.38 (m, 2H; H-4,  $H_A$ -5), 3.56 (dd,  $J_1$  = 3.8 Hz,  $J_2$  = 9.3 Hz, 1H;  $H_B$ -5), 3.65 (m, 2H; O- $\text{CH}_2$ ), 4.00 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H; Et- $\text{CH}_2$ ), 5.94 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.09 (s, 1H; H-2), 6.55–6.80 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = -5.43$  (2C; Si- $\text{CH}_3$ ), 14.02 (Et- $\text{CH}_3$ ), 18.17 (Si-C), 26.00 (3C; - $\text{CH}_3$ ), 48.93, 49.91, 61.52, 64.60 (4C; C-5, Et- $\text{CH}_2$ , N- $\text{CH}_2$ , O- $\text{CH}_2$ ), 66.85 (C-4), 101.08 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 107.98, 108.44 (2C; Pip-CH), 119.60 (C-2), 121.10 (Pip-CH), 132.13, 147.31, 147.59 (3C; Pip-C), 155.83 (C-3), 166.18 (C-1) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 200°C):  $m/e = 437$  (M, 6.1), 392 (2.0), 380 (2.2), 293 (18.6), 292 (100), 246 (7.2), 218 (8.4), 201 (8.1), 75 (9.6), 73 (12.7).

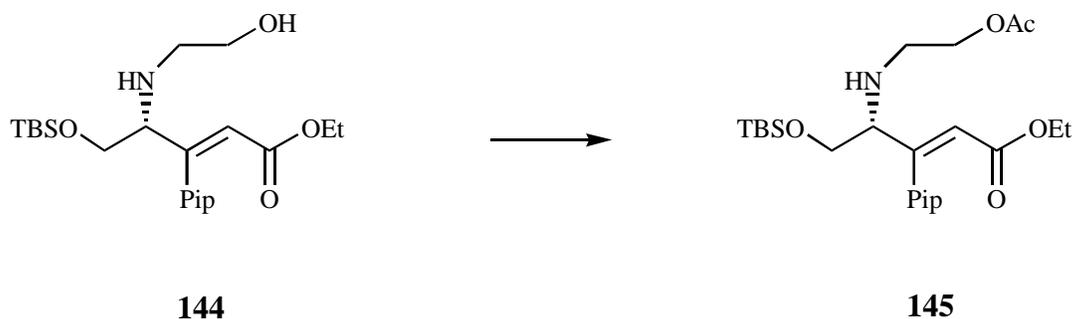
**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3422$  (mb), 3337 (m), 2929 (s), 2857 (s), 1723 (s), 1645 (m), 1489 (s), 1239 (s), 1041 (s), 838 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{NO}_6\text{Si}$ ) ber.: 437.2234  
gef.: 437.2233

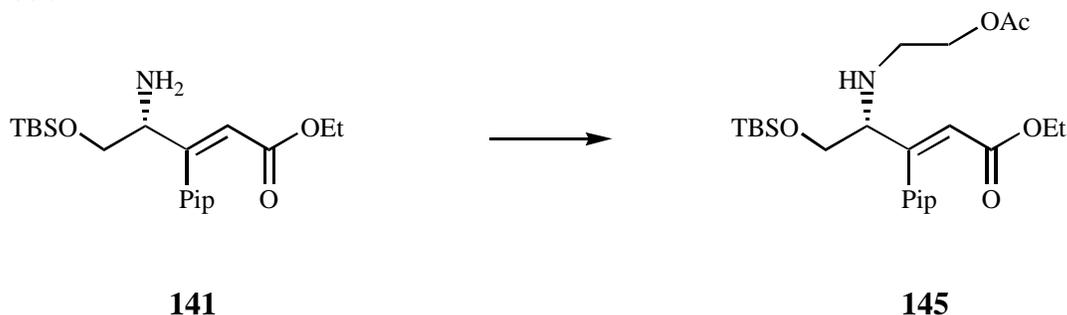
$[\alpha]_D^{20} = +43.1^\circ$  ( $c = 1.04$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.6.14 (4*R*)-*E*-4-(*N*-(2-Acetoxyethyl)-amino)-5-*t*-butyldimethylsilyloxy-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-pentensäureethylester (**145**)

#### Methode A:



140 mg Hydroxyethylaminoester **144** (0.32 mmol) werden in 5.0 ml abs. Methylenchlorid gelöst und auf 0°C gekühlt. Man versetzt unter Argon mit 89  $\mu\text{l}$  Triethylamin (2 eq.) und 33  $\mu\text{l}$  Acetanhydrid (1.1 eq.) und läßt auf Raumtemperatur kommend 6 h reagieren. Da anschließend immer noch Edukt vorhanden ist, gibt man weitere 15  $\mu\text{l}$  Acetanhydrid hinzu und läßt über Nacht reagieren. Es wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit 10 ml Methylenchlorid extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und das Rohöl durch Säulenchromatographie gereinigt (4:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 60 mg Acetoxyethylaminoester **145** (0.13 mmol  $\cong$  41%) und 90 mg vom doppelt acylierten Silyloxyster **146** (0.17 mmol  $\cong$  53%).

**Methode B:**

0.61 g Silyloxyaminoester **141** (1.55 mmol) werden in 4.7 ml abs. Methanol gelöst und mit 0.38 g Natriumacetat (3 eq.) versetzt. Durch Zugabe von max. 0.27 ml Essigsäure (3 eq.) wird der pH-Wert auf 5.6-6.2 eingestellt. Anschließend gibt man 0.19 g Acetoxyacetaldehyd (**147**, 1.2 eq.), gefolgt von 60 mg Natriumcyanoborhydrid (0.6 eq.) hinzu und läßt bei Raumtemperatur 2 d reagieren. Es wird 1 h mit halbgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gerührt und danach viermal mit 30 ml Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (4:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.48 g Acetoxyethylaminoester **145** (1.00 mmol  $\cong$  65%).

Acetoxyethylaminoester **145**:

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = -0.03, 0.00 (2x s, 6H; Si-CH<sub>3</sub>), 0.82 (s, 9H; -CH<sub>3</sub>), 1.10 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H; Et-CH<sub>3</sub>), 2.00 (bs, 2H; -NH), 2.06 (s, 3H; Ac-CH<sub>3</sub>), 2.82, 2.94 (2x m, 2H; N-CH<sub>2</sub>), 3.30 (m, 1H; H-4), 3.42 (m, 1H; H<sub>A</sub>-5), 3.52 (dd,  $J_1$  = 3.8 Hz,  $J_2$  = 9.8 Hz, 1H; H<sub>B</sub>-5), 3.99 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H; Et-CH<sub>2</sub>), 4.18 (m, 2H; O-CH<sub>2</sub>), 5.96 (s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.16 (s, 1H; H-2), 6.56-6.81 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = -5.50 (2C; Si-CH<sub>3</sub>), 14.00 (Et-CH<sub>3</sub>), 18.09 (Si-C), 20.84 (Ac-CH<sub>3</sub>), 25.74 (3C; -CH<sub>3</sub>), 45.85, 59.89, 64.27, 64.74 (4C; C-5, Et-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>, O-CH<sub>2</sub>), 67.24 (C-4), 101.05 (Pip-CH<sub>2</sub>), 107.92, 108.44 (2C; Pip-CH), 119.60 (C-2), 121.10 (Pip-CH), 132.08, 147.25, 147.28 (3C; Pip-C), 155.35 (C-3), 166.28 (C-1), 170.91 (Ac-CO) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 120°C):  $m/e$  = 479 (M, 5.2), 335 (24.3), 334 (100), 260 (11.8), 246 (5.4), 149 (6.8), 87 (16.4), 75 (5.8), 73 (10.0), 41 (5.7).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3340 (w), 2930 (s), 2857 (s), 1742 (s), 1726 (s), 1643 (m), 1489 (s), 1239 (s), 1041 (s), 839 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Hochauflösende MS:** Molpeak (C<sub>24</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>7</sub>Si) ber.: 479.2339  
gef.: 479.2367

$[\alpha]_D^{20}$  = +41.0° (c = 0.10; CHCl<sub>3</sub>).

Diacetylsilyloxyester **146**:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz): δ = -0.03–0.07 (4x s, 6H; Si-CH<sub>3</sub>), 0.83 (s, 9H; -CH<sub>3</sub>), 1.11 (t, J = 7.0 Hz, 3H; Et-CH<sub>3</sub>), 1.94, 2.04, 2.10 (3x s, 6H; Ac-CH<sub>3</sub>), 3.16, 3.48, 3.66 (m, t, J = 7.0 Hz, m, 2H; N-CH<sub>2</sub>), 3.79–4.22 (m, 6H; H-5, Et-CH<sub>2</sub>, O-CH<sub>2</sub>), 4.52, 5.04 (2x bt, J = 6.8 Hz, 1H; H-4), 5.76, 5.79 (s, 1H; H-2), 5.92, 5.93 (2x s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.52–6.80 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR, DEPT (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz): δ = -5.69 (2C; Si-CH<sub>3</sub>), 13.86 (Et-CH<sub>3</sub>), 17.85, 17.94 (Si-C), 20.62–21.79 (2C; Ac-CH<sub>3</sub>), 25.57, 25.65 (3C; -CH<sub>3</sub>), 41.03, 45.52 (N-CH<sub>2</sub>), 59.89–62.45 (3C; C-5, Et-CH<sub>2</sub>, O-CH<sub>2</sub>), 62.68, 65.35 (C-4), 100.99, 101.19 (Pip-CH<sub>2</sub>), 107.81–108.29 (2C; Pip-CH), 118.57–120.91 (2C; C-2, Pip-CH), 131.25, 131.40, 147.35–147.63 (3C; Pip-C), 152.06, 153.68 (C-3), 165.02, 165.49 (C-1), 170.63–171.92 (2C; Ac-CO) ppm.

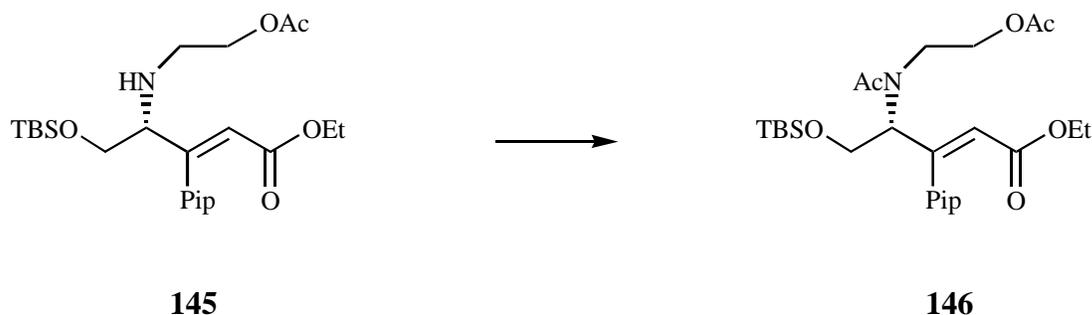
MS (70 eV, EI, 120°C): m/e = 521 (M, 22.8), 465 (31.1), 464 (100), 376 (24.6), 346 (12.7), 335 (12.4), 334 (59.3), 319 (24.7), 160 (24.1), 87 (11.9).

IR (KBr, Film): 1/λ = 2930 (m), 2857 (m), 1741 (s), 1655 (s), 1489 (m), 1239 (s), 1176 (m), 1107 (m), 1038 (s), 839 (s) cm<sup>-1</sup>.

Hochauflösende MS: Molpeak (C<sub>26</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>8</sub>Si) ber.: 521.2450  
gef.: 521.2467

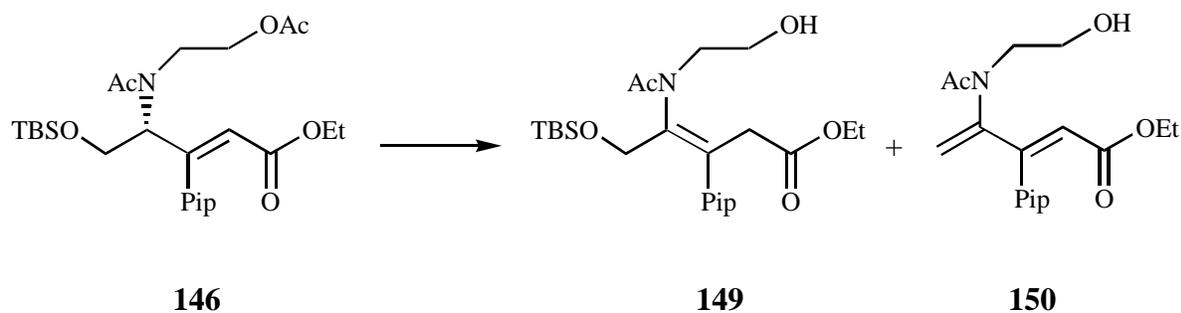
[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +1.4° (c = 2.46; CHCl<sub>3</sub>).

### 3.6.15 (4*R*)-*E*-4-(*N*-Acetyl-*N*-(2-acetoxyethyl)-amido)-5-*t*-butyldimethylsilyloxy-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-pentensäureethylester (**146**)



0.50 g Acetoxyethylaminoester **145** (1.04 mmol) werden in 4.2 ml abs. Methylenchlorid gelöst und auf 0°C gekühlt. Man versetzt unter Argon mit 1.60 ml Triethylamin (11 eq.) und 0.49 ml Acetanhydrid (5 eq.) und läßt auf RT kommend 3 d reagieren. Es wird mit halbgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase viermal mit 40 ml Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und Absaugen vom Feststoff wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohöl durch Säulenchromatographie gereinigt (4:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.43 g Diacetylsilyloxyester **146** (0.82 mmol ≅ 79%).

### 3.6.16 *E/Z*-4-(*N*-Acetyl-*N*-(2-hydroxyethyl)-amido)-5-*t*-butyldimethylsilyloxy-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-3-pentensäureethylester (**149**)



90 mg Diacetylamidoester **146** (0.17 mmol) werden in 0.86 ml Methylenchlorid gelöst und mit 50 mg Kaliumcarbonat (2 eq.) versetzt. Nach Zugabe von 3.5 ml Ethanol läßt man über Nacht reagieren (Anschließende DC-Kontrolle zeigt kein Edukt). Es wird vom Feststoff abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohöl durch Säulenchromatographie gereinigt (2:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 30 mg isomerisierten 3-Pentensäureester **149** (0.06 mmol  $\cong$  37%) und 35 mg eliminierten Pentadiensäureester **150** (0.10 mmol  $\cong$  59%).

Silyloxy-3-pentensäureester **149**:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = -0.07 (s, 6H; Si-CH<sub>3</sub>), 0.83 (s, 9H; -CH<sub>3</sub>), 1.13 (t, J = 7.0 Hz, 3H; Et-CH<sub>3</sub>), 1.72 (bs, 1H; -OH), 2.14 (s, 3H; Ac-CH<sub>3</sub>), 3.30–3.60 (m, 4H; H-2, N-CH<sub>2</sub>), 3.83 (m, 2H; O-CH<sub>2</sub>), 4.00 (q, J = 7.0 Hz, 2H; Et-CH<sub>2</sub>), 4.12 (s, 2H; H-5), 5.96 (s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.56–6.81 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR, DEPT (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = -5.67 (2C; Si-CH<sub>3</sub>), 13.98 (Et-CH<sub>3</sub>), 18.05 (Si-C), 21.94 (Ac-CH<sub>3</sub>), 25.70 (3C; -CH<sub>3</sub>), 39.35 (C-2), 50.96 (N-CH<sub>2</sub>), 60.70, 61.06, 62.04 (3C; C-5, Et-CH<sub>2</sub>, O-CH<sub>2</sub>), 101.26 (Pip-CH<sub>2</sub>), 108.29, 108.60, 121.64 (3C; Pip-CH), 131.24 (Pip-C), 135.07, 139.54 (2C; C-3, C-4), 147.43, 147.65 (2C; Pip-C), 170.07, 173.54 (2C; C-1, Ac-CO) ppm.

MS (70 eV, EI, 120°C): *m/e* = 479 (M, 64.7), 423 (31.8), 422 (100), 392 (31.9), 260 (17.4), 147 (18.2), 86 (32.6), 75 (38.3), 73 (55.8), 43 (21.9).

IR (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3430 (mb), 2930 (s), 2857 (s), 1734 (s), 1634 (s), 1489 (s), 1438 (s), 1039 (s), 937 (m), 839 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Hochauflösende MS:** Molpeak (C<sub>24</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>7</sub>Si) ber.: 479.2339  
gef.: 479.2352

*E*-4-(*N*-Acetyl-*N*-(2-hydroxyethyl)-amido)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2,4-pentadiensäureethylester **150**:

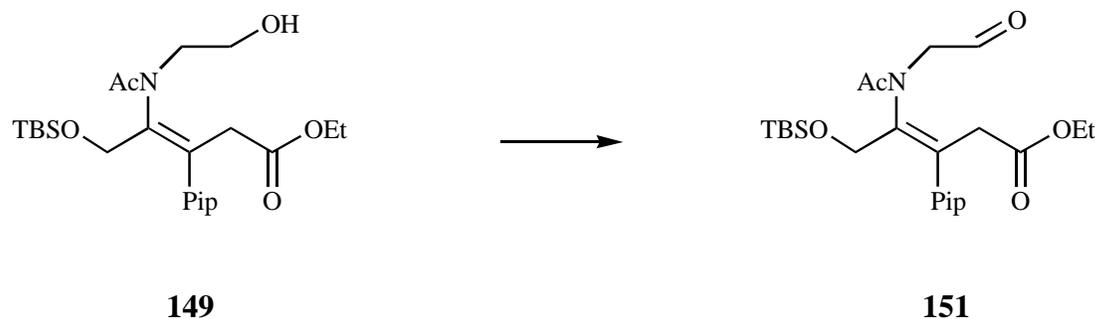
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz): δ = 1.11 (t, J = 7.0 Hz, 3H; Et-CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 3H; Ac-CH<sub>3</sub>), 3.28–3.45 (m, 2H; N-CH<sub>2</sub>), 3.69 (m, 3H; O-CH<sub>2</sub>, -OH), 4.00 (q, J = 7.0 Hz, 2H; Et-CH<sub>2</sub>), 5.31, 5.58 (2x s, 2H; H-5), 5.94, 5.96 (2x s, 3H; H-2, Pip-CH<sub>2</sub>), 6.52–6.83 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR, DEPT (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz): δ = 13.83 (Et-CH<sub>3</sub>), 21.51 (Ac-CH<sub>3</sub>), 50.00 (N-CH<sub>2</sub>), 60.33, 61.17, 62.04 (2C; Et-CH<sub>2</sub>, O-CH<sub>2</sub>), 101.15 (Pip-CH<sub>2</sub>), 108.09, 109.02 (2C; Pip-CH), 118.93 (C-2), 121.97 (Pip-CH), 124.94 (C-5), 129.50, 147.39, 147.57 (3C; Pip-C), 148.69, 149.66 (2C; C-3, C-4), 165.39 (C-1), 172.36 (Ac-CO) ppm.

MS (70 eV, EI, 160°C): m/e = 347 (M, 34.3), 306 (63.3), 304 (41.4), 260 (48.1), 232 (45.8), 102 (56.4), 86 (100), 43 (50.6).

IR (KBr, Film): 1/λ = 3417 (sb), 3071 (w), 2979 (s), 2904 (s), 1726 (s), 1639 (s), 1489 (s), 1238 (s), 1037 (s), 934 (m) cm<sup>-1</sup>.

### 3.6.17 *E/Z*-4-(*N*-Acetyl-*N*-(2-oxoethyl)-amido)-5-*t*-butyldimethylsilyloxy-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-3-pentensäureethylester (**151**)

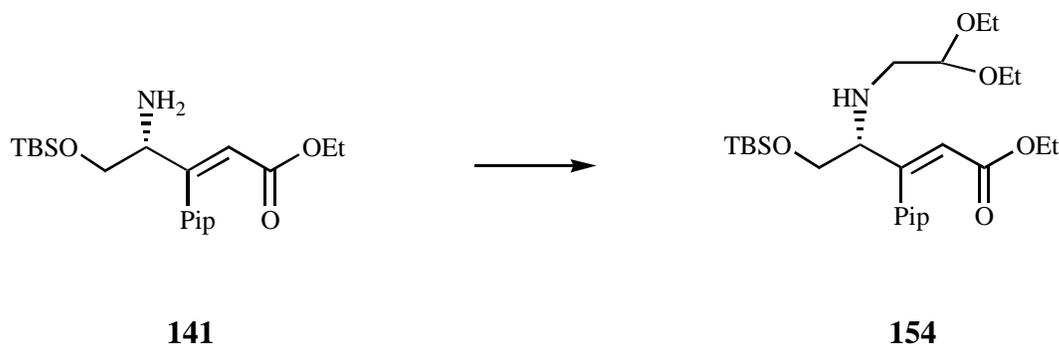


Zu einer Lösung von 9.8 µl Oxalylchlorid (3.5 eq.) in 0.5 ml Methylenchlorid werden unter Argon bei -65°C 11.4 µl DMSO (5 eq.) in 0.2 ml Methylenchlorid getropft. Nach 30 min wird bei -65°C 15.3 mg Hydroxyethylamidoester **149** (0.032 mmol) in 0.3 ml Methylenchlorid zutropft. Man läßt 1 h bei -65°C reagieren, ehe 35.6 µl Triethylamin (8 eq.) zugegeben werden. Es wird 20 min bei -65°C und 2 h bei Eiskühlung gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt (mit Argon belüften) und der Rückstand in 50 ml 5:1 *n*-Hexan / EE aufgenommen. Anschließend wird mit 10 ml Wasser gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit 10 ml 5:1 *n*-Hexan / EE extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat, Absaugen vom Feststoff und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man den Aldehyd **151**, welcher sofort in der Samariumdiodid-Kupplung eingesetzt wird (die allerdings zu keinem Produkt führte). Nach Aufarbeitung der Kupplungsreaktion und Reinigung des Rohöls durch Säulenchromatographie (4:1 *n*-Hexan / EE) erhält man 8 mg Aldehyd **151** (0.017 mmol ≅ 53%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = -0.05 (s, 6H; Si-CH<sub>3</sub>), 0.82 (s, 9H; -CH<sub>3</sub>), 1.13 (m, 3H; Et-CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 3H; Ac-CH<sub>3</sub>), 3.31–3.68 (m, 4H; H-2, N-CH<sub>2</sub>), 3.91–4.25 (m, 4H; H-5, Et-CH<sub>2</sub>), 5.94 (s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.60–6.82 (m, 3H; Pip-CH), 9.56 (s, 1H; Formyl-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR, DEPT (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = -5.57 (2C; Si-CH<sub>3</sub>), 14.09 (Et-CH<sub>3</sub>), 18.17 (Si-C), 21.16 (Ac-CH<sub>3</sub>), 25.73 (3C; -CH<sub>3</sub>), 39.30 (C-2), 57.71 (N-CH<sub>2</sub>), 61.07, 61.67 (2C; C-5, Et-CH<sub>2</sub>), 101.29 (Pip-CH<sub>2</sub>), 108.19, 108.50, 121.58 (3C; Pip-CH), 131.50 (Pip-C), 136.35, 139.40 (2C; C-3, C-4), 147.43, 147.75 (2C; Pip-C), 169.71, 171.83 (2C; C-1, Ac-CO), 197.52 (Formyl-CO) ppm.

### 3.6.18 (4R)-E-5-t-Butyldimethylsilyloxy-4-(N-(2,2-diethoxyethyl)-amino)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-pentensäureethylester (**154**)



0.53 g Silyloxyaminoester **141** (1.35 mmol) werden in 4.1 ml abs. Methanol gelöst und mit 0.33 g Natriumacetat (3 eq.) versetzt. Durch Zugabe von max. 0.23 ml Essigsäure (3 eq.) wird der pH-Wert auf 5.6–6.2 eingestellt. Anschließend gibt man 0.25 g Diethoxyacetaldehyd **152** (1.4 eq.) gefolgt von 50 mg Natriumcyanoborhydrid (0.6 eq.) hinzu und läßt bei Raumtemperatur 2 d reagieren. Es wird mit wenig Triethylamin basisch gestellt und mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wird viermal mit 40 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird vom Feststoff abgesaugt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (7:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.46 g Diethoxyethylaminoester **154** (0.90 mmol  $\cong$  67%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = -0.04, -0.02 (2x s, 6H; Si-CH<sub>3</sub>), 0.84 (s, 9H; -CH<sub>3</sub>), 1.09 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H; Et-CH<sub>3</sub>), 1.19 (m, 6H; Et-CH<sub>3</sub>), 1.94 (bs, 1H; -NH), 2.66 (dd,  $J_1$  = 6.3 Hz,  $J_2$  = 11.3 Hz, 1H; N-CH<sub>A</sub>), 2.84 (dd,  $J_1$  = 5.0 Hz,  $J_2$  = 11.3 Hz, 1H; N-CH<sub>B</sub>), 3.32 (m, 1H; H-4), 3.42 (m, 1H; H<sub>A</sub>-5), 3.52 (m, 3H; H<sub>B</sub>-5, Et-CH<sub>2</sub>), 3.70 (m, 2H; Et-CH<sub>2</sub>), 4.01 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 2H; Et-CH<sub>2</sub>), 4.60 (m, 1H; Acetal-H), 5.94 (s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.16 (s, 1H; H-2), 6.54–6.79 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR, DEPT (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = -5.47 (2C; Si-CH<sub>3</sub>), 13.98 (Et-CH<sub>3</sub>), 15.33 (2C; Et-CH<sub>3</sub>), 18.08 (Si-C), 25.75 (3C; -CH<sub>3</sub>), 49.84 (N-CH<sub>2</sub>), 59.78, 62.17, 62.33 (3C; Et-CH<sub>2</sub>), 64.77 (C-5), 67.43 (C-4), 100.98 (Pip-CH<sub>2</sub>), 102.26 (Acetal-CH), 107.84, 108.49

(2C; Pip-CH), 119.50 (C-2), 121.13 (Pip-CH), 132.26, 147.03, 147.19 (3C; Pip-C), 155.60 (C-3), 166.34 (C-1) ppm.

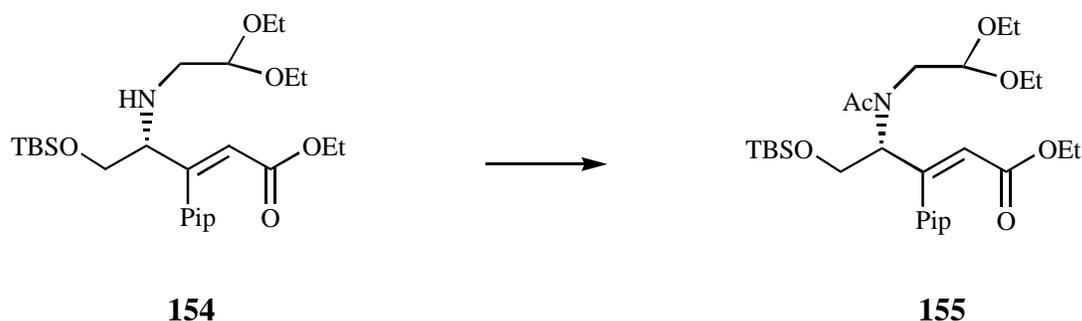
**MS** (70 eV, EI, 120°C):  $m/e = 509$  (M, 3.3), 365 (24.6), 364 (100), 318 (53.5), 103 (46.1), 75 (44.0), 73 (68.6), 59 (13.8), 47 (31.3), 29 (20.0).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3338$  (w), 2929 (s), 2858 (s), 1725 (s), 1643 (m), 1606 (w), 1489 (s), 1439 (s), 1238 (s), 838 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{NO}_7\text{Si}$ ) ber.: 509.2809  
gef.: 509.2812

$[\alpha]_D^{20} = +43.2^\circ$  ( $c = 0.78$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.6.19 (4R)-E-4-(N-Acetyl-N-(2,2-diethoxyethyl)-amido)-5-*t*-butyldimethylsilyloxy-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-pentensäureethylester (**155**)



0.46 g Diethoxyethylaminoester **154** (0.90 mmol) werden in 3.6 ml abs. Methylenchlorid gelöst und auf 0°C gekühlt. Man versetzt unter Argon mit 1.38 ml Triethylamin (11 eq.) und 0.43 ml Acetanhydrid (5 eq.) und läßt auf Raumtemperatur kommend 3 d reagieren. Es wird mit halbgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wird viermal mit 40 ml Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und Absaugen vom Feststoff wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohöl durch Säulenchromatographie gereinigt (4:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 0.36 g Acetyldiethoxyethylamidoester **155** (0.65 mmol  $\cong$  72%) und 40 mg Edukt **154** (0.08 mmol  $\cong$  9%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = -0.04, 0.02, 0.04$  (3x s, 6H; Si- $\text{CH}_3$ ), 0.82, 0.86 (2x s, 9H; - $\text{CH}_3$ ), 1.08 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H; Et- $\text{CH}_3$ ), 1.20 (m, 6H; Et- $\text{CH}_3$ ), 1.94, 2.12 (2x s, 3H; Ac- $\text{CH}_3$ ), 2.96, 3.45, 3.69 (3x m, 3H; Et- $\text{CH}_2$ , N- $\text{CH}_2$ ), 3.86 (m, 2H; H-5), 3.98 (m, 2H; Et- $\text{CH}_2$ ), 4.50 (m, 1H; H-4), 4.71, 4.95 (2x m, 1H; Acetal-CH), 5.84, 5.88 (2x s, 1H; H-2), 5.92 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.50–6.80 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = -5.60, -5.52$  (2C; Si- $\text{CH}_3$ ), 13.95 (Et- $\text{CH}_3$ ), 15.34 (2C; Et- $\text{CH}_3$ ), 18.00 (Si-C), 22.06, 22.61 (2C; Ac- $\text{CH}_3$ ), 25.74 (3C; - $\text{CH}_3$ ), 47.51, 50.92 (N- $\text{CH}_2$ ), 59.84–64.12 (4C; C-5, Et- $\text{CH}_2$ ), 66.02 (C-4), 100.66, 102.29 (Acetal-CH),

100.99, 101.13 (Pip-CH<sub>2</sub>), 107.88–108.42 (2C; Pip-CH), 118.36–121.01 (2C; C-2, Pip-CH), 131.87, 131.91, 147.18–147.43 (3C; Pip-C), 152.13, 154.05 (C-3), 165.21, 165.75 (C-1), 172.04, 172.45 (Ac-CO) ppm.

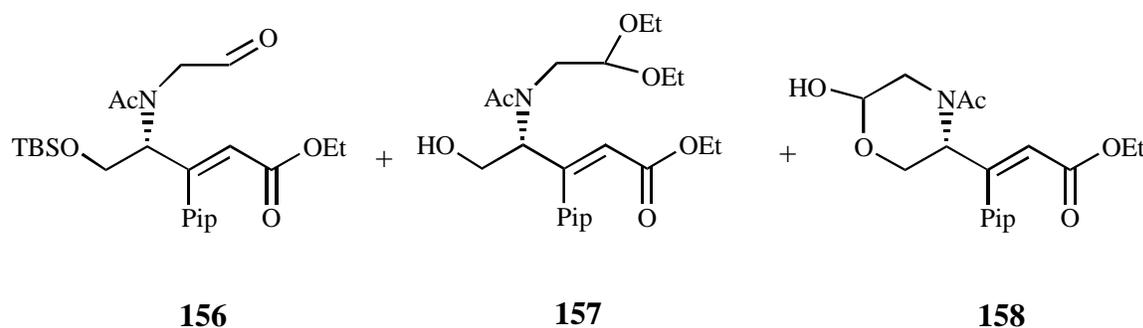
**MS** (70 eV, EI, 130°C): *m/e* = 551 (M, 13.9), 494 (10.5), 376 (4.3), 104 (6.1), 103 (100), 75 (22.8), 73 (17.4), 47 (13.3), 43 (4.7), 29 (5.1).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 2929 (s), 1727 (s), 1656 (s), 1489 (s), 1439 (s), 1240 (s), 1171 (s), 1123 (s), 1040 (s), 838 (s), 778 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Hochauflösende MS:** Molpeak (C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>8</sub>Si) ber.: 551.2915  
gef.: 551.2922

$[\alpha]_D^{20} = -3.2^\circ$  (*c* = 0.69; CHCl<sub>3</sub>).

### 3.6.20 (4*R*)-*E*-4-(*N*-Acetyl-*N*-(2-oxoethyl)-amido)-5-*t*-butyldimethylsilyloxy-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-pentensäureethylester (**156**)



#### Methode A:

35 mg Acetyldiethoxyethylamidoester **155** (0.063 mmol) werden in 0.27 ml Aceton gelöst und mit 4 µl Wasser und 2.7 mg Amberlyst-15 versetzt. Man läßt bei Raumtemperatur 3 d reagieren (schon nach 6 h sind im DC neben dem Edukt **155** der Aldehyd **156**, das desilylierte Edukt **157** und das Halbacetal **158** zu erkennen). Anschließend wird vom Amberlyst-15 abfiltriert und der Feststoff mit Ethanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei 30°C entfernt (mit Argon belüften!) und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (4:1 *n*-Hexan / EE, später 2:1 und 1:1). Man erhält 3 mg Aldehyd **156** (0.006 mmol  $\cong$  10%), 4 mg desilyliertes Edukt **157** (0.009 mmol  $\cong$  15%) und 10 mg doppelt entschütztes Halbacetal **158** (0.027 mmol  $\cong$  44%).

**Methode B:**

304 mg Acetyldiethoxyethylamidoester **155** (0.55 mmol) werden mit 24 ml Essigsäure / Wasser (3:1) versetzt. Man läßt 11 min bei RT reagieren. Anschließend wird vorsichtig mit 8%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und viermal mit 30 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Absaugen vom Feststoff wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt (mit Argon belüftet) und das erhaltene Rohöl durch Säulenchromatographie gereinigt (4:1 *n*-Hexan / EE, später 2:1 und 1:1). Man erhält 101 mg Edukt **155** (0.18 mmol  $\cong$  33%), 40 mg Aldehyd **156** (0.084 mmol  $\cong$  15%), 85 mg desilyliertes Edukt **157** (0.19 mmol  $\cong$  35%) und nur in sehr geringen Mengen das doppelt entschützte Halbacetal **158**.

**Aldehyd 156:**

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = -0.06, 0.00, 0.03$  (3x s, 6H; Si- $\text{CH}_3$ ), 0.84 (s, 9H; - $\text{CH}_3$ ), 1.12 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H; Et- $\text{CH}_3$ ), 1.92, 2.11 (2x s, 3H; Ac- $\text{CH}_3$ ), 3.59–4.13 (m, 6H; H-5, Et- $\text{CH}_2$ , N- $\text{CH}_2$ ), 4.68 (m, 1H; H-4), 5.81, 5.92–5.97 (4x s, 3H; H-2, Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.51–6.82 (m, 3H; Pip-CH), 9.26, 9.45 (2x s, 1H; Formyl-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR, DEPT}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = -5.99, -5.75$  (2C; Si- $\text{CH}_3$ ), 13.92 (Et- $\text{CH}_3$ ), 17.98 (Si-C), 21.20, 21.63 (Ac- $\text{CH}_3$ ), 25.67, 25.80 (3C; - $\text{CH}_3$ ), 51.67, 55.94 (N- $\text{CH}_2$ ), 60.13–62.03 (2C; C-5, Et- $\text{CH}_2$ ), 59.55, 64.64 (C-4), 101.14, 101.37 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 107.80–108.45 (2C; Pip-CH), 119.50–121.29 (2C; C-2, Pip-CH), 130.50, 147.74, 147.96 (3C; Pip-C), 151.82, 153.24 (C-3), 164.98, 165.84 (C-1), 171.14, 172.24 (Ac-CO), 197.90, 198.59 (Formyl-CO) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 150°C):  $m/e = 477$  (M, 3.0), 421 (17.1), 420 (100), 390 (16.7), 378 (9.4), 332 (28.4), 319 (9.5), 290 (16.6), 158 (16.2), 116 (11.3).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3340$  (mb), 2928 (s), 1728 (s), 1647 (s), 1490 (s), 1439 (s), 1240 (s), 1038 (s), 936 (s), 838 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{NO}_7\text{Si}$ ) ber.: 477.2183  
gef.: 477.2165

$[\alpha]_D^{20} = -2.2^\circ$  ( $c = 0.27$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

**Desilyliertes Edukt 157:**

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.08$  (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H; Et- $\text{CH}_3$ ), 1.20 (m, 6H; Et- $\text{CH}_3$ ), 1.95 (s, 3H; Ac- $\text{CH}_3$ ), 2.80 (dd,  $J_1 = 8.5$  Hz,  $J_2 = 14.0$  Hz, 1H; N- $\text{CH}_A$ ), 3.32–4.16 (m, 10H; H-5, Et- $\text{CH}_2$ , N- $\text{CH}_B$ , -OH), 4.54 (m, 1H; H-4), 4.76, 5.02 (2x m, 1H; Acetal-CH), 5.72 (s, 1H; H-2), 5.93 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.43–6.82 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR, DEPT}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 13.86, 14.68, 15.44$  (3C; Et- $\text{CH}_3$ ), 21.94 (Ac- $\text{CH}_3$ ), 46.18 (N- $\text{CH}_2$ ), 60.14–64.85 (4C; C-5, Et- $\text{CH}_2$ ), 66.17 (C-4), 99.91 (Acetal-CH), 101.19 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 107.60, 108.27 (2C; Pip-CH), 119.77, 120.22 (2C; C-2, Pip-CH), 130.98, 147.56, 147.59 (3C; Pip-C), 152.86 (C-3), 164.86 (C-1), 173.01 (Ac-CO) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 170°C):  $m/e = 437$  (M, 2.6), 392 (3.0), 304 (4.2), 130 (4.9), 104 (6.1), 103 (100), 75 (26.2), 47 (18.5), 43 (11.5), 29 (8.7).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3411$  (sb), 2975 (s), 1721 (s), 1646 (s), 1487 (s), 1437 (s), 1240 (s), 1173 (s), 1036 (s), 934 (s), 813 (s), 734 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NO}_8$ ) ber.: 437.2050  
gef.: 437.2033

$[\alpha]_D^{20} = -14.8^\circ$  (c = 0.48;  $\text{CHCl}_3$ ).

Halbacetal **158**:

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 1.08$  (m, 3H; Et- $\text{CH}_3$ ), 2.03–2.16 (3x s, 3H; Ac- $\text{CH}_3$ ), 2.68, 3.16 (2x m, 1H; N- $\text{CH}_A$ ), 3.44–4.24 (m, 5H; H-5, Et- $\text{CH}_2$ , N- $\text{CH}_B$ ), 4.37–4.75 (m, 1H; H-4), 4.88–5.32 (4x m, 2H; Acetal-CH, -OH), 5.76–5.98 (4x s, 3H; H-2, Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.48–6.86 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR, DEPT}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = 13.90, 14.10$  (Et- $\text{CH}_3$ ), 20.63–21.40 (Ac- $\text{CH}_3$ ), 41.49, 46.27, 47.36 (N- $\text{CH}_2$ ), 53.38, 54.36, 59.35 (C-4), 58.23–63.28 (2C; C-5, Et- $\text{CH}_2$ ), 88.79, 92.26, 92.43 (Acetal-CH), 101.05, 101.27 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 108.00–108.34 (2C; Pip-CH), 118.35–121.02 (2C; C-2, Pip-CH), 129.88, 130.74, 147.41–147.72 (3C; Pip-C), 152.22, 153.12 (C-3), 165.12–165.61 (C-1), 170.08–170.94 (Ac-CO) ppm.

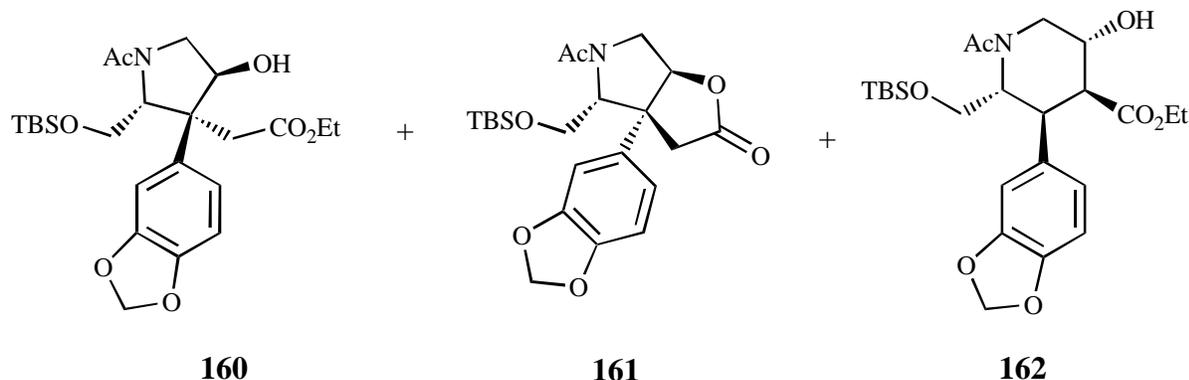
**MS** (70 eV, EI, 180°C):  $m/e = 363$  (M, 32.5), 303 (12.1), 302 (23.0), 276 (17.3), 145 (11.5), 144 (24.3), 102 (100), 84 (12.5), 43 (52.1), 29 (19.9).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3355$  (mb), 2982 (m), 2903 (m), 1723 (s), 1631 (s), 1489 (s), 1437 (s), 1239 (s), 1174 (s), 1038 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_7$ ) ber.: 363.1318  
gef.: 363.1357

$[\alpha]_D^{20} = -7.8^\circ$  (c = 0.09;  $\text{CHCl}_3$ ).

**3.6.21 (2*R*,3*S*,4*S*)-*N*-Acetyl-2-*t*-butyldimethylsilyloxymethyl-3-ethoxycarbonylmethyl-4-hydroxy-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-pyrrolidin (160), (3*aR*,4*R*,6*aS*)-*N*-Acetyl-4-*t*-butyldimethylsilyloxymethyl-3*a*-(3,4-methylenedioxyphenyl)-5-aza-1-oxabicyclo-[3,3,0]-oktan-2-on (161) und (2*R*,3*S*,4*S*,5*R*)-*N*-Acetyl-2-*t*-butyldimethylsilyloxymethyl-4-ethoxycarbonyl-5-hydroxy-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-piperidin (162)**



52.5 mg Acrylesteraldehyd **156** (0.110 mmol) werden in 11.0 ml abs. THF gelöst und unter Argon auf 0°C gekühlt. Nach Zugabe von 0.61 ml HMPT und 42.1 µl *t*-Butanol (4 eq.) wird dreimal evakuiert und anschließend mit Argon belüftet, ehe 3.3 ml Samariumdiodid-Lösung (3 eq., 0.1 m in THF) langsam zugetropft werden (sofortige Entfärbung). Es wird auf RT kommend 2 h gerührt (DC-Kontrolle zeigt Fleck auf Edukthöhe, der aber mit KMnO<sub>4</sub>-Reagenz weiß und nicht gelb wie das Edukt färbt und damit die Abwesenheit eines oxidierbaren Olefins anzeigt). Anschließend wird mit Diethylether verdünnt und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wird viermal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Feststoff wird abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (4:1 *n*-Hexan / EE, später 2:1 und 1:1). Man erhält 32.5 mg Diastereomeren- und Regioisomeregemisch (R<sub>f</sub>-Wert: 0.13-0.27, 1:1 *n*-Hexan / EE), aus dem durch HPLC-Trennung (50% EE / *n*-Hexan) 3.4 mg Pyrrolidin **160** (0.007 mmol ≅ 6%), 8.4 mg Bicyclooktanon **161** (0.020 mmol ≅ 18%) und 3.2 mg Piperidin **162** (0.007 mmol ≅ 6%) sauber isoliert werden. Weitere Mengen der drei Hauptprodukte (**160**: ca. 4%, **161**: ca. 14%, **162**: ca. 5%) befinden sich in den Mischfraktionen mit weiteren noch nicht identifizierten Kupplungsprodukten (ca. 5%, 7% und 1%), deren Trennung durch die Stickstoff-Konformere erschwert wird und sich erst in größeren Ansätzen lohnt.

Pyrrolidin **160** (Konformerenverhältnis 6:1):

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz): δ = 0.00, 0.03 (2x s, 6H; Si-CH<sub>3</sub>), 0.89 (s, 9H; -CH<sub>3</sub>), 1.02 (t, J = 7.0 Hz, 3H; Et-CH<sub>3</sub>), 1.51 (bd, J = 11.3 Hz, 1H; -OH), 2.04 (s, 3H; Ac-CH<sub>3</sub>), 2.86 (t, J = 9.3 Hz, 1H; H<sub>A</sub>-5), 3.12 (d, J = 17.5 Hz, 1H; H<sub>A</sub>-3'), 3.28 (d, J = 17.5 Hz, 1H; H<sub>B</sub>-3'), 3.73 (dd, J<sub>1</sub> = 8.8 Hz, J<sub>2</sub> = 9.3 Hz, 1H; H<sub>B</sub>-5), 3.81 (d, J = 11.8 Hz, 1H; H<sub>A</sub>-2'), 3.89-4.02 (m, 2H; Et-CH<sub>2</sub>), 4.23 (dd, J<sub>1</sub> = 2.8 Hz, J<sub>2</sub> = 11.8 Hz, 1H; H<sub>B</sub>-2'), 4.63 (q, J = 9.2 Hz, 1H; H-4), 4.72 (bs, 1H; H-2), 5.92 (s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.69, 6.74, 6.77 (3x m, 3H; Pip-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta = -5.70, -5.56$  (2C; Si- $\text{CH}_3$ ), 13.98 (Et- $\text{CH}_3$ ), 18.00 (Si-C), 22.60 (Ac- $\text{CH}_3$ ), 25.84 (3C; - $\text{CH}_3$ ), 38.40 (C-3'), 51.48 (C-3), 52.14 (C-5), 60.50, 60.86 (2C; C-2', Et- $\text{CH}_2$ ), 64.89 (C-2), 74.74 (C-4), 101.22 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 107.72, 108.41, 120.21 (3C; Pip-CH), 132.01, 146.77, 148.45 (3C; Pip-C), 168.93, 171.42 (2C; Ac-CO, O-CO) ppm.

**NOE-DS:**

Eingestrahlt bei (ppm)	Beobachteter NOE (in %)
H-2'' (6.74)	H-2 (4.5), H <sub>B</sub> -3' (2), H <sub>A</sub> -5 (0.8), 4-OH (2.7)
H-6'' (6.69)	H-2 (11.9), H <sub>B</sub> -3' (6.8), 4-OH (7.9)
H-2 (4.72)	H-2'' (19.4), H-6'' (12), H <sub>B</sub> -2' (7.4), H <sub>A</sub> -2' (4.5)
H-4 (4.63)	H <sub>B</sub> -5 (8.8), H <sub>B</sub> -3' (1.5), H <sub>A</sub> -3' (4), 4-OH (11.5)
H <sub>B</sub> -2' (4.23)	H-2 (7.4), H-4 (2.1), H <sub>A</sub> -2' (27.5), H <sub>A</sub> -3' (-1.7)
H <sub>A</sub> -2' (3.81)	H-2 (4.3), H-4 (1.5), H <sub>B</sub> -2' (31.8), H <sub>A</sub> -3' (4.3)
H <sub>B</sub> -5 (3.73)	H-4 (10.3), H <sub>A</sub> -5 (26.4), 4-OH (-3)
H <sub>B</sub> -3' (3.28)	H-2'' (17.4), H-6'' (12.4), H-4 (5.6), H <sub>A</sub> -3' (21), 4-OH (2)
H <sub>A</sub> -3' (3.12)	H-4 (8.3), H <sub>B</sub> -2' (1.9), H <sub>A</sub> -2' (5.7), H <sub>B</sub> -3' (21)
H <sub>A</sub> -5 (2.86)	H-4 (-2.3), H <sub>A</sub> -2' (1.4), H <sub>B</sub> -5 (36.6), 4-OH (13.5)
4-OH (1.51)	H-2'' (2.6), H-6'' (3), H-4 (4.5), H <sub>A</sub> -5 (2.8)

**MS** (80 eV, EI, 200°C):  $m/e = 479$  (M, 0.2), 464 (4.3), 434 (3.8), 424 (9.9), 423 (37.6), 422 (100), 334 (13.7), 293 (3.8), 292 (25.8), 246 (5.0), 200 (3.5).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3358$  (mb), 2930 (s), 2857 (s), 1734 (s), 1620 (s), 1441 (s), 1244 (s), 1116 (s), 1040 (s), 837 (m), 779 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Fragment ( $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{NO}_7\text{Si}$ ) ber.: 464.2105  
gef.: 464.2109

$[\alpha]_D^{20} = -37.5^\circ$  (c = 0.12;  $\text{CHCl}_3$ ).

Bicyclooktanon **161** (Konformerenverhältnis 2:1):

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta = 0.07, 0.08$  (2x s, 6H; Si- $\text{CH}_3$ ), 0.81 (s, 9H; - $\text{CH}_3$ ), 1.90, 2.08 (2x s, 3H; Ac- $\text{CH}_3$ ), 2.85, 2.89 (2x d, J = 18.3 Hz, 1H; H<sub>A</sub>-3), 3.53, 3.59 (2x d, J = 18.3 Hz, 1H; H<sub>B</sub>-3), 3.67-3.82 (m, 3x 1/3H; Minderrotamere v. H-6, H-4), 3.85, 3.93 (2x m, 1H u. 2x 2/3H; H-6, H<sub>A</sub>-4'), 4.10 (dd, J<sub>1</sub> = 6.3 Hz, J<sub>2</sub> = 12.5 Hz, 2/3H; H<sub>B</sub>-4'), 4.28 (dd, J<sub>1</sub> = 2.5 Hz, J<sub>2</sub> = 6.3 Hz, 2/3H; H-4), 4.51 (dd, J<sub>1</sub> = 7.0 Hz, J<sub>2</sub> = 15.0 Hz, 1/3H; H<sub>B</sub>-4'), 5.11, 5.19 (2x

d,  $J = 6.3$  Hz, 1H; H-6a), 5.94, 5.96 (2x s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.40, 6.49, 6.55, 6.74 (4x m, 3H; Pip-CH) ppm.

**NOE-DS:**

Eingestrahlt bei (ppm)	Beobachteter NOE (in %)
H-2'' (6.55)	H-6a (5.8), H-4 (1), H <sub>B</sub> -4' (1.6), H <sub>B</sub> -3 (1), H <sub>A</sub> -3 (1.9)
H-6'' (6.49)	H-6a (6), H-4 (1), H <sub>B</sub> -4' (1), H <sub>A</sub> -3 (2)
H-6a (5.19)	H-2'' u. H-6'' (16), H <sub>B</sub> -4' (5), H-6 (0.9), H <sub>A</sub> -3 (1.5)
H-4 (4.28)	H-2'' u. H-6'' (6.8), H <sub>B</sub> -3 (1.7)
H <sub>B</sub> -4' (4.10)	H-2'' u. H-6'' (8.7), H-6a (11.4), H <sub>A</sub> -4' (25),
H <sub>A</sub> -4' (3.93)	H-6a (1.6), H-4 (-5), H <sub>B</sub> -4' (16.8)
H <sub>B</sub> -3 (3.59)	H-2'' u. H-6'' (3.5), H-4 (1), H-6 (+), H <sub>A</sub> -3 (30.4)
H <sub>A</sub> -3 (2.85)	H-2'' u. H-6'' (8.1), H-6a (2.1), H <sub>B</sub> -3 (32.3)

<sup>13</sup>C-NMR, DEPT (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta = -5.61$  (2C; Si-CH<sub>3</sub>), 18.18 (Si-C), 22.82 (Ac-CH<sub>3</sub>), 25.84 (3C; -CH<sub>3</sub>), 36.77, 37.58 (C-3), 51.30, 53.50 (C-6), 55.14, 63.53 (C-3a), 60.80, 62.79 (C-4'), 68.40, 70.11 (C-4), 85.64, 86.46 (C-6a), 101.39 (Pip-CH<sub>2</sub>), 105.95, 108.52, 117.59 (3C; Pip-CH), 138.14, 138.93, 146.83-148.58 (3C; Pip-C), 169.09, 174.35, 174.58, 178.41 (2C; C-2, Ac-CO) ppm.

MS (80 eV, EI, 180°C):  $m/e = 433$  (M, 0.2), 418 (3.8), 378 (8.9), 377 (30.0), 376 (100), 346 (6.4), 334 (7.9), 246 (23.7), 85 (7.3), 83 (10.7).

IR (KBr, Film):  $1/\lambda = 2929$  (s), 2857 (s), 1788 (s), 1651 (s), 1491 (s), 1413 (s), 1242 (s), 1039 (s), 938 (s), 837 (s), 736 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Hochauflösende MS:** Fragment (C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>6</sub>Si) ber.: 418.1686  
gef.: 418.1686

$[\alpha]_D^{20} = -9.4^\circ$  (c = 0.35; CHCl<sub>3</sub>).

Piperidin **162** (Konformerenverhältnis 2:1):

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta = 0.04$ , 0.09 (2x s, 6H; Si-CH<sub>3</sub>), 0.87, 0.89 (2x s, 9H; -CH<sub>3</sub>), 1.14, 1.21 (2x t,  $J = 7.0$  Hz, 3H; Et-CH<sub>3</sub>), 2.00, 2.21 (2x s, 3H; Ac-CH<sub>3</sub>), 2.53 (t,  $J = 12.5$  Hz, 2/3H; H<sub>A</sub>-6), 2.80 (dd,  $J_1 = 6.0$  Hz,  $J_2 = 11.0$  Hz, 2/3H; H-4), 2.84 (d,  $J = 2.5$  Hz, 2/3H; -OH), 2.98 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1/3H; -OH), 3.03 (dd,  $J_1 = 5.0$  Hz,  $J_2 = 10.3$  Hz, 1/3H; H-4), 3.13 (t,  $J = 11.9$  Hz, 1/3H; H<sub>A</sub>-6), 3.38 (d,  $J = 6.0$  Hz, 2/3H; H-3), 3.69 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1/3H; H-3), 3.78 (dd,  $J_1 = 6.3$  Hz,  $J_2 = 8.8$  Hz, 1H; H<sub>A</sub>-2'), 3.86 (t,  $J = 8.8$  Hz, 1H; H<sub>B</sub>-2'), 3.94-4.16 (m, 2H, 2/3H, 1/3H; H-2, H<sub>B</sub>-6, Et-CH<sub>2</sub>), 4.32 (m, 1H; H-5), 4.86 (bt,  $J = 6.3$  Hz,

1/3H; H-2), 4.97 (dd,  $J_1 = 5.8$  Hz,  $J_2 = 13.8$  Hz, 2/3H; H<sub>B</sub>-6), 5.86 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2x 1/3H; Pip-CH<sub>2</sub>), 5.90 (d,  $J = 2.5$  Hz, 2x 2/3H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.52–6.71 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

**NOE-DS:**

Eingestrahlt bei (ppm)	Beobachteter NOE (in %)
H-2'' (6.70)	H-5 (6.6), H-2 (1.9), H-3 (4.7)
H-6'' (6.64)	H-5 (4.4), H-2 u. Et-CH <sub>2</sub> (1.5), H-3 (5.4), Ac-CH <sub>3</sub> (0.7)
H <sub>B</sub> -6 (4.97)	H-5 (8.6), H <sub>A</sub> -6 (30.8)
H-5 (4.32)	H-2'' u. H-6'' (19.4), H <sub>B</sub> -6 (5.7), H-4 u. 5-OH (14.3)
H-2 (4.10)	H-3 (2.6), Ac-CH <sub>3</sub> (9.5)
H <sub>B</sub> -2' (3.86)	H-4 (6)
H <sub>A</sub> -2' (3.78)	H-2 (4.6), H-3 (3.8)
H-3 (3.38)	H-2'' u. H-6'' (22.3), H-2 (6.9), H-2' (2.8), H-4 (12.4)
H-4 (2.80)	H-5 (4.3), H-2' (4), H-3 (9), H <sub>A</sub> -6 (2.5)
H <sub>A</sub> -6 (2.53)	H <sub>B</sub> -6 (33.8), H-2' (4), H-4 (5.6)
-CH <sub>3</sub> (2.00)	H-2'' u. H-6'' (1.5), H-2 (5.8)

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta = -5.55, -5.43$  (2C; Si-CH<sub>3</sub>), 14.06 (Et-CH<sub>3</sub>), 18.11 (Si-C), 22.09, 22.46 (Ac-CH<sub>3</sub>), 25.76, 25.84 (3C; -CH<sub>3</sub>), 40.39, 41.81 (C-4), 40.78, 47.83 (C-6), 50.00, 54.06 (C-3), 60.21 (C-2), 60.89 (Et-CH<sub>2</sub>), 61.21, 61.99 (C-2'), 62.89, 63.25 (C-5), 100.93, 101.12 (Pip-CH<sub>2</sub>), 100.08–108.82, 121.62, 121.70 (3C; Pip-CH), 134.04, 134.45, 146.82–147.82 (3C; Pip-C), 170.02, 171.03, 172.20, 172.89 (2C; Ac-CO, O-CO) ppm.

**MS** (80 eV, EI, 200°C):  $m/e = 479$  (M, 0.3), 464 (4.1), 424 (11.4), 423 (35.2), 422 (100), 335 (10.4), 334 (57.7), 292 (32.2), 218 (14.3), 200 (16.0).

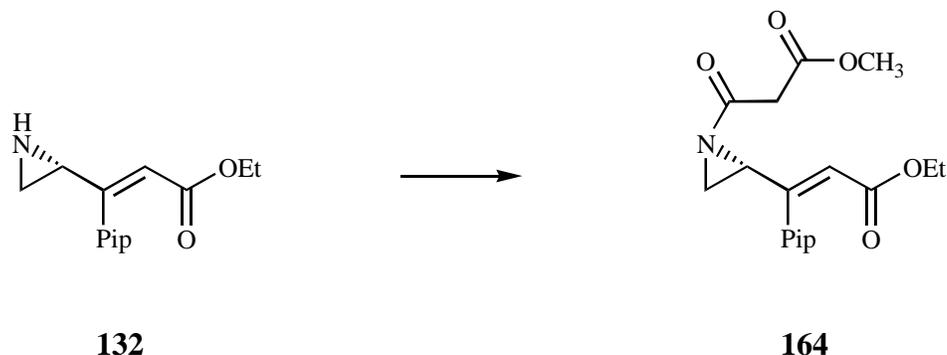
**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda = 3398$  (mb), 2929 (s), 2857 (s), 1728 (s), 1650 (s), 1629 (s), 1489 (s), 1444 (s), 1253 (s), 1040 (m), 838 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Hochauflösende MS:** Fragment (C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>NO<sub>7</sub>Si) ber.: 464.2105  
gef.: 464.2107

$[\alpha]_D^{20} = +28.1^\circ$  (c = 0.16; CHCl<sub>3</sub>).

### 3.7 Synthese und Umsetzung der Michael-Systeme

#### 3.7.1 (4*R*)-*E*-4,5-(*N*-(1,3-Dioxo-3-methoxypropyl)-epimido)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-pentensäureethylester (**164**)



90 mg *E*-Aziridinester **132** (0.34 mmol) werden in 1.4 ml abs. THF gelöst und auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Man versetzt mit 0.12 ml Triethylamin (2.5 eq.) und 0.06 g Methylmalonsäurehalbesterchlorid und läßt auf Raumtemperatur kommend über Nacht reagieren. Es wird mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird vom Feststoff abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (1:2 *n*-Hexan / EE). Man erhält 90 mg Malonylaziridinester **164** (0.25 mmol  $\cong$  74%).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ; 250 MHz):  $\delta$  = 1.13 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3H; Et- $\text{CH}_3$ ), 2.18 (m, 1H;  $\text{H}_A$ -5), 2.75 (m, 1H;  $\text{H}_B$ -5), 3.30 (m, 1H; H-4), 3.50 (s, 2H; CO- $\text{CH}_2$ ), 3.74 (s, 3H; O- $\text{CH}_3$ ), 4.04 (q,  $J$  = 7.5 Hz, 2H; Et- $\text{CH}_2$ ), 5.96 (s, 2H; Pip- $\text{CH}_2$ ), 6.11 (s, 1H; H-2), 6.63–6.84 (m, 3H; Pip-CH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT** ( $\text{CDCl}_3$ ; 63 MHz):  $\delta$  = 13.67 (Et- $\text{CH}_3$ ), 33.74 (C-5), 40.60 (C-4), 43.58 (CO- $\text{CH}_2$ ), 52.57 (O- $\text{CH}_3$ ), 60.22 (Et- $\text{CH}_2$ ), 101.22 (Pip- $\text{CH}_2$ ), 108.03, 108.57 (2C; Pip-CH), 118.57 (C-2), 121.58 (Pip-CH), 129.21, 147.33, 147.92 (3C; Pip-C), 151.41 (C-3), 165.44, 167.27, 176.72 (3C; C-1, N-CO, O-CO) ppm.

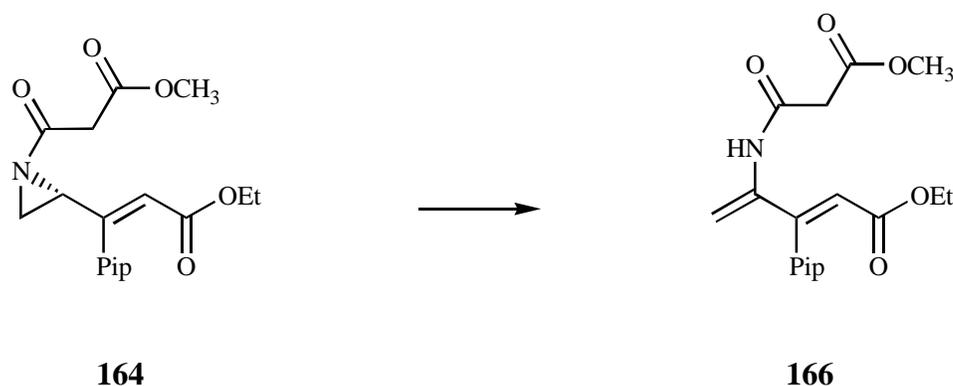
**MS** (70 eV, EI,  $120^{\circ}\text{C}$ ):  $m/e$  = 361 (M, 58.8), 288 (19.2), 260 (43.4), 244 (33.3), 232 (78.4), 216 (45.9), 214 (35.2), 204 (66.1), 188 (100), 187 (45.8), 101 (31.1), 59 (25.1).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3360 (wb), 2984 (m), 2955 (m), 2903 (m), 1744 (s), 1708 (s), 1490 (s), 1439 (s), 1039 (s), 935 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Hochauflösende MS:** Molpeak ( $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_7$ ) ber.: 361.1162  
gef.: 361.1187

$[\alpha]_D^{20} = -40.0^{\circ}$  ( $c = 0.23$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

### 3.7.2 *E*-4-(*N*-(1,3-Dioxo-3-methoxypropyl)-amido)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2,4-pentadiensäureethylester (**166**)



100 mg Aziridinacrylester **164** (0.270 mmol) werden in 1.5 ml abs. THF gelöst und bei 0°C mit 62 mg Diazabicyclooctan versetzt. Man läßt auf Raumtemperatur kommend 4 d reagieren. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (1:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 30 mg Pentadiensäureester **166** (0.081 mmol  $\equiv$  30%) als einzig identifizierbares Produkt neben geringen Mengen Edukt **164**.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 1.11 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H; Et-CH<sub>3</sub>), 3.34 (s, 2H; CO-CH<sub>2</sub>), 3.72 (s, 3H; O-CH<sub>3</sub>), 4.01 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H; Et-CH<sub>2</sub>), 5.00 (s, 1H; H<sub>A</sub>-5), 5.92 (s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 5.96 (s, 1H; H<sub>B</sub>-5), 6.08 (s, 1H; H-2), 6.60–6.79 (m, 3H; Pip-CH), 8.55 (bs, 1H; -NH) ppm.

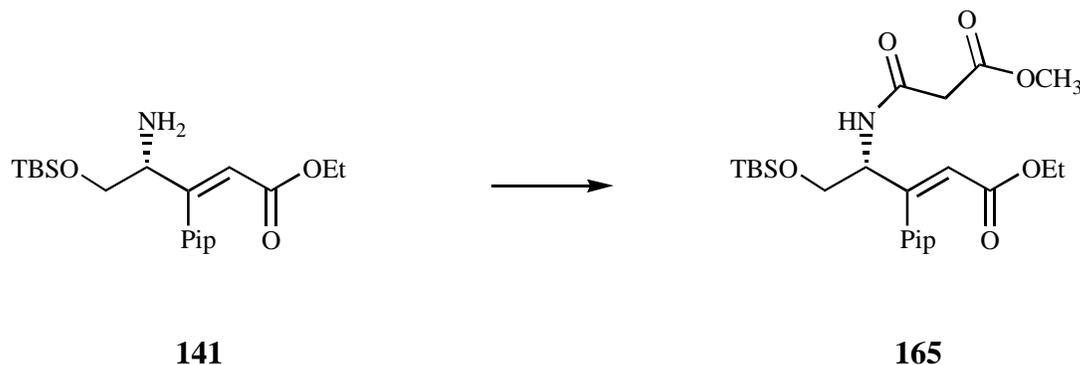
**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = 14.02 (Et-CH<sub>3</sub>), 41.18 (CO-CH<sub>2</sub>), 52.68 (O-CH<sub>3</sub>), 60.30 (Et-CH<sub>2</sub>), 101.20 (Pip-CH<sub>2</sub>), 107.99, 109.74 (2C; Pip-CH), 112.24 (C-5), 117.22 (C-2), 123.07 (Pip-CH), 129.67 (Pip-C), 140.32 (C-4), 147.32, 147.90 (2C; Pip-C), 151.82 (C-3), 163.12, 165.89, 170.10 (3C; C-1, N-CO, O-CO) ppm.

**MS** (70 eV, EI, 150°C): *m/e* = 361 (M, 100), 287 (39.9), 244 (20.9), 216 (33.4), 215 (56.6), 214 (73.9), 188 (40.0), 187 (32.7), 185 (35.1), 149 (23.0), 59 (35.8), 43 (22.6).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3315 (mb), 2982 (m), 2955 (m), 2905 (m), 1737 (s), 1726 (s), 1698 (s), 1240 (s), 1039 (s), 789 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Hochauflösende MS:** Molpeak (C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>7</sub>) ber.: 361.1162  
gef.: 361.1173

### 3.7.3 (4*R*)-*E*-5-*t*-Butyldimethylsilyloxy-4-(1,3-dioxo-3-methoxypropylamido)-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-pentensäureethylester (**165**)



Zu einer Lösung von 60 mg Silyloxyaminoester **141** (0.15 mmol) und 0.20 ml Triethylamin (3 eq.) in 1.9 ml THF werden unter Eiskühlung 0.10 g Methylmalonsäurehalbesterchlorid getropft. Es wird auf Raumtemperatur kommend über Nacht gerührt (DC-Kontrolle zeigt kein Edukt). Das Lösungsmittel wird im Vakuum sorgfältig entfernt. Danach wird in EE aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Feststoff wird abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das erhaltene Rohöl säulenchromatographisch gereinigt (2:1 *n*-Hexan / EE). Man erhält 60 mg Malonylamidoester **165** (0.12 mmol  $\cong$  80%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; 250 MHz):  $\delta$  = 0.00 (s, 6H; Si-CH<sub>3</sub>), 0.84 (s, 9H; -CH<sub>3</sub>), 1.08 (t, J = 7.0 Hz, 3H; Et-CH<sub>3</sub>), 3.36 (s, 2H; CO-CH<sub>2</sub>), 3.57 (m, 2H; H-5), 3.76 (s, 3H; O-CH<sub>3</sub>), 3.99 (q, J = 7.0 Hz, 2H; Et-CH<sub>2</sub>), 4.68 (m, 1H; H-4), 5.88 (s, 1H; H-2), 5.95 (s, 2H; Pip-CH<sub>2</sub>), 6.67–6.82 (m, 3H; Pip-CH), 7.78 (d, J = 7.5 Hz, 1H; -NH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR, DEPT** (CDCl<sub>3</sub>; 63 MHz):  $\delta$  = -5.64 (2C; Si-CH<sub>3</sub>), 13.95 (Et-CH<sub>3</sub>), 18.12 (Si-C), 25.69 (3C; -CH<sub>3</sub>), 40.94 (CO-CH<sub>2</sub>), 52.40 (O-CH<sub>3</sub>), 56.93 (C-4), 59.82, 62.25 (2C; C-5, Et-CH<sub>2</sub>), 101.04 (Pip-CH<sub>2</sub>), 107.97, 108.69 (2C; Pip-CH), 118.26 (C-2), 121.47 (Pip-CH), 131.52, 147.30, 147.42 (3C; Pip-C), 155.17 (C-3), 164.29, 165.60, 169.50 (3C; C-1, N-CO, O-CO) ppm.

**MS** (80 eV, EI, 250°C): *m/e* = 493 (M, 8.6), 492 (24.3), 438 (45.3), 437 (86.3), 436 (100), 202 (54.6), 199 (43.4), 174 (69.8), 89 (88.0), 75 (84.9), 73 (90.9), 59 (55.1).

**IR** (KBr, Film):  $1/\lambda$  = 3353 (mb), 2955 (s), 1743 (s), 1727 (s), 1681 (s), 1489 (s), 1439 (s), 1240 (s), 1039 (s), 838 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Hochauflösende MS:** Molpeak (C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>8</sub>Si) ber.: 493.2132  
gef.: 493.2130

$[\alpha]_D^{20}$  = +113.1° (c = 0.52; CHCl<sub>3</sub>).