

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Bemerkungen

Alle luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen wurden in ausgeheizten Glasgeräten unter Argonatmosphäre durchgeführt. Alle kommerziell erhältlichen Reagenzien wurden ohne zusätzliche Reinigungsvorgänge eingesetzt. Weitere Angaben zu den verwendeten Lösungsmitteln sowie zu Arbeitsmethoden und zur Analytik sind im Folgenden gegeben.

Lösungsmittel und Reagenzien

Dichlormethan: Kochen unter Rückfluß über Calciumhydrid, dann Destillation.

Diethylether: Trocknen durch Kochen unter Rückfluß über Natrium, als Feuchtigkeits- und Sauerstoffindikator diente Benzophenon, dann Destillation über Kolonne.

Dimethylformamid: Es wurde *N,N*-Dimethylformamid [puriss. p.a., ACS, $\geq 99.8\%$ (GC)] der Firma Fluka verwendet.

Methanol: Zugabe von Magnesiumspänen (5 g/L), Rühren bis zu deren Auflösung, Kochen unter Rückfluss, dann Destillation.

Pyridin: Trocknen durch Kochen über Calciumhydrid, dann Destillation.

Tetrahydrofuran: Trocknen durch Kochen unter Rückfluß über Natrium (als Feuchtigkeits- und Sauerstoffindikator diente Benzophenon), dann Destillation.

Toluol: Extraktion mit konzentrierter Schwefelsäure bis diese sich nur noch schwach gelb färbte, Waschen mit Wasser, Neutralisieren mit Natriumhydrogencarbonat und Trocknen über Magnesiumsulfat; Kochen unter Rückfluß über Natrium (als Feuchtigkeits- und Sauerstoff-indikator diente Benzophenon), dann Destillation über eine Kolonne.

pH7-Puffer: In 1 L Wasser wurden 52.2 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 213.6 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gelöst.

Chromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurde Kieselgel (Schichtdicke 0.2 mm) auf DC-Aluminiumfolien 60F₂₅₄ (Fluoreszenz-Indikator) der Firma Merck verwendet. Die Chromatogramme wurden durch Bestrahlen mit UV-Licht ($\lambda = 254$ nm) sichtbar gemacht. Angefärbt wurden sie durch Eintauchen in eine der folgenden Lösungen und anschließendes Erwärmen mit einem Heißluftgebläse:

Cer(IV)-haltige Lösung von Molybdätophosphorsäure: 6.25 g Molybdätophosphorsäure, 2.50 g Cer(IV)-sulfat, 12 mL Schwefelsäure (konzentriert), 235 mL Wasser.

Vanillin-Färbereagenz: 1 g Vanillin, 170 mL Methanol, 20 mL Essigsäure (konzentriert), 10 mL Schwefelsäure (konzentriert).

Zur Flashchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 40-63 μm) der Firma Merck verwendet. Säulendurchmesser und Füllhöhe der verwendeten Säulen wurden in Anlehnung an die von Still^[123] beschriebenen Empfehlungen gewählt.

Kernresonanzspektren

¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren wurden an Spektrometern AM-400 (400 MHz) beziehungsweise ECP-500 (500 MHz) der Firma Bruker gemessen. Als Lösungsmittel wurde Deuteriochloroform verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm auf der δ -Skala angegeben.

¹H-NMR-Spektren: Zur Kalibrierung wurde das Lösungsmittelrestsignal von CHCl_3 ($\delta = 7.26$ ppm) verwendet. Die Kopplungskonstanten (J) sind in Hertz (Hz) angegeben. Spinmultiplizitäten wurden wie folgt gekennzeichnet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), qui (Quintett), sext (Sextett) sowie mit dem Präfix p (pseudo).

¹³C-NMR-Spektren: Zur Kalibrierung wurde das Lösungsmittelsignal von CDCl_3 ($\delta = 77.0$ ppm) verwendet.

Bei den mit einem Asterisk (*) gekennzeichneten Verbindungen handelt es sich jeweils um Epimerengemische (Racemate beziehungsweise Diastereomere), die aus dem in racemischer Form eingesetzten 6-Methyl-5-hepten-2-ol **158** als Ausgangsverbindung der Synthese resultieren. Bei den Diastereomerengemischen trat eine teilweise Verdopplung der Signalsätze in den ^1H - sowie den ^{13}C -NMR-Spektren auf. In einigen Fällen sind unterschiedliche Signale zu erkennen, die nach Rundung denselben Wert für ihre chemische Verschiebung aufweisen. Diese sind durch die Symbole [*] (2 Signale), [**] (3 Signale) beziehungsweise [***] (4 Signale) gekennzeichnet. Dabei wird nicht unterschieden, ob es sich um Signale von Diastereomeren, diastereotoper Atome oder um eine zufällige magnetische Ähnlichkeit unterschiedlicher Atome handelt.

Massenspektren

Massenspektren wurden mit den Geräten Varian MAT 771 (MS, EI) beziehungsweise MAT 112 S (HRMS, EI) aufgenommen.

Drehwerte

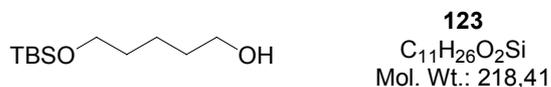
Drehwerte wurden an einem Perkin-Elmer 241-Polarimeter in einer 1 mL Mikroküvette gemessen.

Infrarot-Spektren

Infrarot-Spektren wurden mit einem Elektrophotometer Perkin Elmer 580 aufgenommen. Die Proben wurden nach der Golden Gate ATR Methode pur verwendet. Die Bandenzahlen sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

6.2 Beschreibung der Versuche

Darstellung von 5-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-pentan-1-ol.



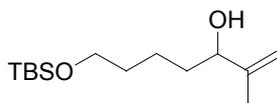
Zu einer Lösung von 1,5-Pentandiol (23.0 g, 220 mmol) in Methylenchlorid (120 mL) und DMF (15 mL) wurden bei 0 °C sukzessive DMAP (10 mg), Triethylamin (18.0 mL, 130 mmol) und TBS-Chlorid (10.0 g, 66 mmol) gegeben und die resultierende Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 6 h wurde die Reaktionslösung in ein Gemisch aus Hexan (250 mL) und MTBE (250 mL) gegeben, mit Wasser (2 x 250 mL) und gesättigter wässriger Natriumchloridlösung (250 mL) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 1:1) wurde das monogeschützte Diol **123** (12.5 g, 57 mmol, 87% bezogen auf TBS-Chlorid) als farbloses Öl erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen der literaturbekannten Verbindung überein.^[70]

Darstellung von 5-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-pentanal.



Zu einer Lösung von Oxalylchlorid (3.0 mL, 34.6 mmol) in Methylenchlorid (50 mL) wurde bei -78 °C eine Lösung von Dimethylsulfoxid (5.0 mL, 69.2 mmol) in Methylenchlorid (10 mL) tropfenweise zugegeben. Nach 5 min wurde Alkohol **123** (5.00 g, 22.9 mmol), gelöst in Methylenchlorid (20 mL), langsam zugegeben. Weitere 30 min danach wurde eine Lösung von Triethylamin (15.9 mL, 11.5 mmol) in Methylenchlorid (10 mL) langsam zugegeben und das Gemisch wurde anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 8:1) wurde Aldehyd **124** (4.57 g, 21.1 mmol, 92%) als blass-gelbes Öl erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen der literaturbekannten Verbindung überein.^[70]

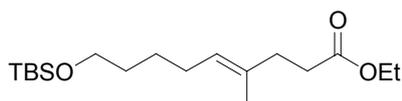
Darstellung von 7-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-2-methylhept-1-en-3-ol.



125
 $C_{14}H_{30}O_2Si$
 Mol. Wt.: 258,47

Zu einer Lösung von 2-Brompropen (2.3 mL, 25.9 mmol) in Diethylether (100 mL) wurde bei 78 °C *tert*-Butyllithium (1.7 M in Diethylether, 30 mL, 50 mmol) tropfenweise zugegeben. Zu der entstandenen hell-gelben Lösung wurde eine Lösung des Aldehyds **124** (4.57 g, 21.1 mmol) in Diethylether (20 mL) langsam zugegeben. Das Gemisch wurde für 30 min bei gleicher Temperatur gerührt und anschließend auf 0 °C erwärmt. Dann wurde gesättigte wässrige Ammoniumchloridlösung (10 mL) zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Mischung wurde in MTBE (80 mL) und gesättigte wässrige Ammoniumchloridlösung (125 mL) aufgenommen und die wässrige Phase wurde mit MTBE (2 x 100 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 4:1) wurde Allylalkohol **125** (4.58 g, 17.7 mmol, 84%) als farbloses Öl erhalten: 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 4.92 (dq, $J = 2.8, 0.9$ Hz, 1 H), 4.81 (pqui, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 4.04 (t, $J = 6.5$ Hz, 1 H), 3.60 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H), 1.73 (br. s, 1 H), 1.70 (dd, $J = 1.3, 1.0$ Hz, 3 H), 1.58-1.49 (m, 4 H), 1.45-1.24 (m, 2 H), 0.88 (s, 9 H), 0.03 (s, 6 H); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 147.6, 110.9, 75.9, 63.1, 34.6, 32.6, 25.9, 21.9, 18.3, 17.4, -5.3; IR (GG ATR) 3346, 2930, 2857; MS (EI) m/z (%) 258 (2) [M^+], 201 (5) [$M-C_4H_9$] $^+$, 131 (29), 109 (100), 75 (99); HRMS m/z 258.2014 [M] $^+$; berechnet für $C_{14}H_{30}O_2Si$: 258.2015].

Darstellung von 9-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-4-methylnon-4-ensäureethylester.

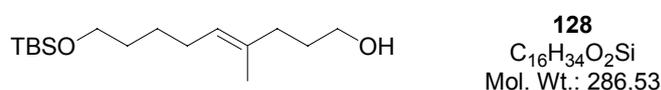


127
 $C_{18}H_{36}O_3Si$
 Mol. Wt.: 328,56

Ein Gemisch von Allylalkohol **125** (4.58 g, 17.7 mmol), Orthoessigsäuretriethylester (25.0 mL, 136 mmol) und Eisessig (0.05 mL) wurde in einer Rückflussapparatur für 2 h auf 140 °C erwärmt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemischs am Rotationsverdampfer (Wasserbad, 80 °C) entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 50:1). Ester **127**

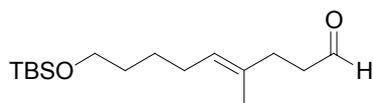
(5.00 g, 15.2 mmol, 86%) wurde als farbloses Öl erhalten: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 5.14 (tq, $J = 7.1$, 1.2 Hz, 1 H), 4.10 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 3.58 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H), 2.39 (m, 2 H), 2.30 (m, 2 H), 1.97 (q, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 1.59 (br. s, 1 H), 1.53-1.45 (m, 2 H), 1.38-1.29 (m, 2 H), 1.24 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 0.88 (s, 9 H), 0.03 (s, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 172.5, 132.3, 124.4, 62.1, 59.2, 33.7, 32.3, 31.4, 26.6, 24.9,^[*] 17.3, 14.9, 13.2, -6.3; IR (GG ATR) 2929, 2857, 1737; MS (EI) m/z (%) 328 (1) $[(\text{M}^+)]$, 313 (2) $[(\text{M}-\text{CH}_3)^+]$, 271 (100) $[(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+]$, 225 (99), 151 (49), 109 (64), 75 (66); HRMS m/z 328.2424 $[(\text{M})^+]$; berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{Si}$: 258.2434].

Darstellung von 9-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-4-methylnon-4-en-1-ol.



Zu einer Lösung des Esters **127** (5.00 g, 15.2 mmol) in Methylenchlorid (100 mL) wurde bei -78°C Diisobutylaluminiumhydrid (1.0 M in Hexan, 35 mL, 35 mmol) langsam zugegeben und für 1 h gerührt. Dann wurde die Lösung auf 0°C erwärmt und mit Methanol (5 mL) versetzt. Nach 10 min wurde das Gemisch mit MTBE (60 ml) verdünnt und Wasser (3 mL) zugegeben. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt und stark gerührt, bis sich ein weißes Gel gebildet hat. Nach der anschließenden Zugabe von wässriger Natriumhydroxidlösung (4 N, 3 mL, 12 mmol) und Wasser (6 mL) wurde weiter stark gerührt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Alkohol **128** (3.88 g, 13.5 mmol, 89%) wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 10:1) als farbloses Öl erhalten: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 5.16 (tq, $J = 7.1$, 1.2 Hz, 1 H), 3.66-3.57 (m, 4 H) [darunter 3.60 (t, $J = 6.5$ Hz)], 2.05 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 1.99 (q, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 1.67 (tt, $J = 7.5$, 6.7 Hz, 2 H), 1.60 (br. s, 3 H), 1.55-1.47 (m, 2 H), 1.45 (br. s, 1 H), 1.40-1.31 (m, 2 H), 0.89 (s, 9 H), 0.04 (s, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 134.7, 125.1, 63.2, 62.8, 36.0, 32.5, 30.8, 27.6, 26.0,^[*] 18.4, 15.8, -5.3; IR (GG ATR) 3343, 2929, 2856; MS (EI) m/z (%) 286 (2) $[(\text{M}^+)]$, 229 (25) $[(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+]$, 137 (41), 109 (32), 105 (55), 95 (100), 81 (91), 75 (89); HRMS m/z 268.2258 $[(\text{M})^+]$; berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}$: 286.2328].

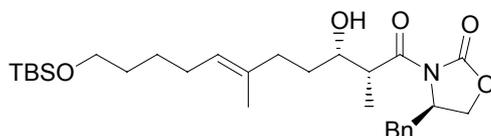
Darstellung von 9-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-4-methylnon-4-enal.



116
C₁₆H₃₂O₂Si
Mol. Wt.: 284,51

Zu einer Lösung von Alkohol **128** (1.00 g, 3.5 mmol) in Methylenchlorid (75 mL) wurde bei 0 °C Dess-Martin-Periodinan (1.78 g, 4.2 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde vorsichtig eine Lösung von Natriumthiosulfat Pentahydrat (5.6 g) in gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (65 mL) zugegeben und die Mischung wurde kräftig gerührt, bis ein klares Zweiphasengemisch entstand. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde mit Methylenchlorid (3 x 50 mL) extrahiert und die organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 15:1) wurde Aldehyd **116** (757 mg, 2.66 mmol, 76%) als leicht gelbes Öl erhalten: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.75 (t, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 5.15 (tq, *J* = 7.1, 1.3 Hz, 1 H), 3.59 (t, *J* = 6.5 Hz, 2 H), 2.51 (m, 2 H), 2.31 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 1.98 (q, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 1.60 (s, 3 H), 1.63-1.45 (m, 2 H), 1.39-1.31 (m, 2 H), 0.88 (s, 9 H), 0.04 (s, 6 H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 202.6, 133.0, 125.7, 63.1, 42.2, 32.4, 31.8, 27.6, 26.0, 25.9, 18.4, 16.1, -5.3; IR (GG ATR) 2953, 2929, 2857, 1727.

Darstellung von 4-Benzyl-3-[11-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-3-hydroxy-2,6-dimethylundec-6-enoyl]-oxazolidin-2-on.

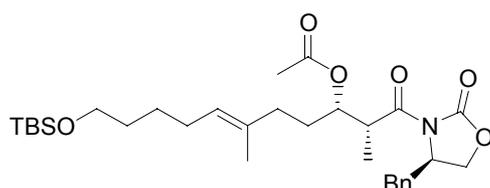


129
C₂₉H₄₇NO₅Si
Mol. Wt.: 517,77

Zu einer Lösung von (*R*)-4-Benzyl-3-propionyloxazolidin-2-on (257 mg, 1.10 mmol) in Methylenchlorid (20 mL) wurde bei -78 °C Dibutylbortriflat (1 M in Methylenchlorid, 1.06 mL, 1.06 mmol) tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde Triethylamin (0.16 mL, 1.15 mmol) tropfenweise zugegeben und die Lösung für weitere 30 min gerührt. Dann wurde eine Lösung des Aldehyds **116** (300 mg, 1.06 mmol) in Methylenchlorid (6 mL) zugegeben. Nach 2 h wurde die Lösung auf -20 °C erwärmt und nacheinander pH7-

Phosphatpuffer (1.5 mL), Methanol (2.6 mL) und eine Mischung aus Wasserstoffperoxid (30% in Wasser, 0.87 mL) und Methanol (1.73 mL) dazugegeben. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit Wasser (10 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Methylchlorid (3 x 10 mL) extrahiert und die vereinigten Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Reinigung des Rückstands durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 3:1) wurde Aldolprodukt **129** (400 mg, 0.77 mmol, 73%) als farbloses Öl erhalten: $[\alpha]_D^{20}$ -34.1 (*c* 1.99, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.36-7.27 (m, 3 H), 7.23-7.18 (m, 2 H), 5.18 (tq, *J* = 7.1, 1.1 Hz, 1 H), 4.70 (ddt, *J* = 9.5, 7.4, 3.3 Hz, 1 H), 4.25-4.16 (m, 2 H), 3.93 (dt, *J* = 8.1, 3.6 Hz, 1 H), 3.77 (dq, *J* = 2.8, 7.0 Hz, 1 H), 3.60 (t, *J* = 6.5 Hz, 2 H), 3.25 (dd, *J* = 13.4, 3.3 Hz, 1 H), 2.87 (br. s, 1 H), 2.79 (dd, *J* = 13.4, 9.4 Hz, 1 H), 2.22-2.12 (m, 1 H), 2.08-1.95 (m, 3 H), 1.70-1.61 (m, 1 H), 1.60 (s, 3 H), 1.57-1.46 (m, 3 H), 1.40-1.31 (m, 2 H), 1.26 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 0.89 (s, 9 H), 0.04 (s, 6 H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 177.4, 153.0, 135.0, 134.5, 129.4, 129.0, 127.4, 125.1, 71.2, 66.1, 63.2, 55.1, 42.1, 37.8, 36.0, 32.5, 32.1, 27.7, 26.0, [*] 18.3, 15.9, 10.5, -5.3; IR (GG ATR) 2929, 2856, 1777, 1699; MS (EI) *m/z* (%) 517 (3) [(M⁺)], 499 (4) [(M-H₂O)⁺], 460 (56) [(M-C₄H₉)⁺], 234 (30), 233 (85), 227 (23), 185 (22), 155 (26), 148 (59), 142 (100), 117 (56), 91 (87), 86 (61), 75 (53).

Darstellung von Essigsäure-1-[2-(4-benzyl-2-oxo-oxazolidin-3-yl)-1-methyl-2-oxo-ethyl]-9-(*tert*-butyldimethyl-silanyloxy)-4-methylnon-4-enylester.

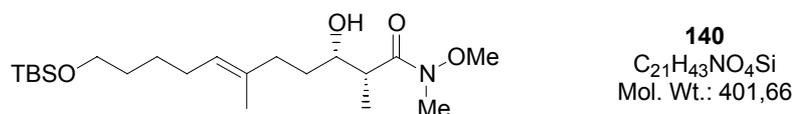


130
C₃₁H₄₉NO₆Si
Mol. Wt.: 559,81

Zu einer Lösung des Aldolprodukts **129** (51 mg, 0.098 mmol) in Methylchlorid (5 mL) wurden bei -20 °C DMAP (1 mg), Triethylamin (0.03 mL, 0.22 mmol) und Essigsäureanhydrid (0.02 mL, 0.20 mmol) gegeben und die entstandene Lösung für 2 h bei gleicher Temperatur gerührt. Dann wurde pH7-Phosphatpuffer (1 mL) zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch wurde in gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung (5 mL) überführt. Die wässrige Phase wurde mit

Methylenchlorid (3 x 5 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstands (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 8:1) wurde das Acetat **130** (33 mg, 0.059 mmol, 60%) als farbloses Öl erhalten: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.35-7.23 (m, 3 H), 7.22-7.18 (m, 2 H), 5.18 (ddd, $J = 9.0, 3.9, 3.5$ Hz, 1 H), 5.10 (tq, $J = 7.1, 0.9$ Hz, 1 H), 4.54 (dddd, $J = 9.8, 7.6, 3.3, 2.2$ Hz, 1 H), 4.26 (dd, $J = 8.4, 8.2$ Hz, 1 H), 4.14 (dd, $J = 8.9, 2.3$ Hz, 1 H), 3.97 (dq, $J = 3.1, 6.9$ Hz, 1 H), 3.59 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H), 3.27 (dd, $J = 13.3, 3.3$ Hz, 1 H), 2.76 (dd, $J = 13.4, 9.9$ Hz, 1 H), 2.03 (s, 3 H), 2.01-1.90 (m, 4 H), 1.79-1.62 (m, 2 H), 1.58 (s, 3 H), 1.54-1.46 (m, 2 H), 1.39-1.30 (m, 2 H), 1.20 (d, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 0.88 (s, 9 H), 0.04 (s, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 174.0, 170.8, 153.7, 135.4, 133.7, 129.4, 128.9, 127.2, 125.4, 73.3, 66.3, 63.2, 55.9, 41.5, 38.0, 35.7, 32.5, 30.6, 27.7, 26.0, 25.9, 20.8, 18.3, 15.9, 9.8, -5.3.

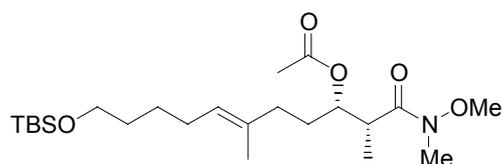
Darstellung von 11-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-3-hydroxy-2,6-dimethylundec-6-ensäure-methoxymethylamid.



Zu einer Suspension von *N,O*-Dimethylhydroxylamin Hydrochlorid (75 mg, 0.772 mmol) in Methylenchlorid (4 mL) wurde bei 0 °C Trimethylaluminium (2 M in Hexan, 0.37 mL, 0.74 mmol) gegeben und die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt bis eine klare Lösung entstand (1 h). Die so erhaltene Lösung wurde auf -20 °C gekühlt und die Lösung des Aldolprodukts **129** (200 mg, 0.386 mmol) in Methylenchlorid (2 mL) wurde langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über einen Zeitraum von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 10 h gerührt. Die Mischung wurde dann mit einer Spritze in eine auf 0 °C gekühlte stark gerührte wässrige Weinsäurelösung (1 M, 4 mL) überführt und für 1 h weitergerührt, bis sich beim stehen lassen zwei klare Phasen bildeten. Die wässrige Phase wurde mit Methylenchlorid (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung (5 mL) gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 2:1) wurde das Weinreb-Amid **140** (113 mg, 0.282 mmol, 73%) als farbloses Öl erhalten: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 5.16 (tq, $J = 7.1, 1.2$ Hz, 1 H), 3.82

(ddd, $J = 8.0, 4.6, 2.9$ Hz, 1 H), 3.69 (s, 3 H), 3.59 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H), 3.19 (s, 3 H), 2.88 (br. s, 1 H), 2.20-2.10 (m, 1 H), 2.05-1.94 (m, 3 H), 1.71-1.62 (m, 1 H), 1.60 (s, 3 H), 1.56-1.30 (m, 6 H), 1.16 (d, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 0.88 (s, 9 H), 0.03 (s, 6 H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 179.4, 134.7, 124.9, 71.3, 63.2, 61.5, 61.1, 38.6, 36.0, 32.5, 32.2, 27.7, 26.0, 25.9, 18.3, 15.9, 10.2, -5.3.

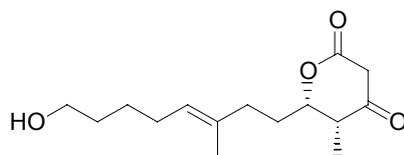
Darstellung von Essigsäure-9-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)-1-[1-(methoxymethyl-carbamoyl)-ethyl]-4-methylnon-4-enylester



131
 $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{NO}_5\text{Si}$
 Mol. Wt.: 443,69

Zu einer Lösung des Weinreb-Amids **140** (82 mg, 0.204 mmol) in Methylenchlorid (5 mL) wurden bei -20 °C DMAP (1 mg), Triethylamin (0.09 mL, 0.65 mmol) und Essigsäureanhydrid (0.06 mL, 0.64 mmol) gegeben und die entstandene Lösung für 2 h bei gleicher Temperatur gerührt. Dann wurde gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung (1 mL) zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch wurde in gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung (5 mL) überführt. Die wässrige Phase wurde mit Methylenchlorid (3 x 5 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstands (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 2:1) wurde das Acetat **131** (89 mg, 0.202 mmol, 97%) als farbloses Öl erhalten: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.14-5.07 (m, 2 H), 3.67 (s, 3 H), 3.59 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H), 3.16 (s, 3 H), 3.16-3.07 (m, 1 H), 2.03 (s, 3 H), 2.01-1.90 (m, 4 H), 1.66 (dt, $J = 6.8, 7.8$ Hz, 2 H), 1.56 (s, 3 H), 1.54-1.46 (m, 2 H), 1.38-1.29 (m, 2 H), 1.12 (d, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 0.88 (s, 9 H), 0.03 (s, 6 H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 185.4, 170.6, 134.0, 125.1, 74.4, 36.2, 61.4, 61.3, 38.8, 35.7, 32.5, 30.2, 27.7, 26.0, 25.9, 21.0, 18.3, 15.9, 12.7, -5.3.

Darstellung von 6-(8-Hydroxy-3-methyl-oct-3-enyl)-5-methyldihydropyran-2,4-dion.



142
 $C_{15}H_{24}O_4$
Mol. Wt.: 268,35

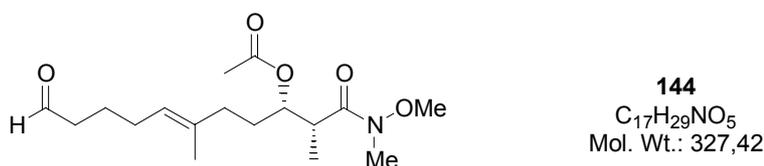
Zu einer Lösung des Acetats **131** (60 mg, 0.135 mmol) in THF (5 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ KHMDS (0.5 M in Toluol, 0.54 mL, 0.27 mmol) langsam zugegeben. Die hell-gelbe Lösung wurde für 30 min gerührt und anschließend wurde Salzsäure (0.5 N, 1 mL) zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Mischung wurde in Salzsäure (0.5 N, 4 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 5 mL) extrahiert. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand in Methylenchlorid (10 mL) aufgenommen und mit wässriger Natronlauge (1 N) extrahiert (3 x 5 mL). Die wässrigen Lösungen wurden mit Salzsäure (6 N, 5 mL) versetzt und die saure Lösung wurde mit Chloroform (3 x 10 mL) extrahiert. Die organischen Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Lacton **141** (51 mg, 0.133 mmol, 99%) wurde als farbloses Öl erhalten (die Spektren zeigen ein Gemisch aus Keto- und Enol-Form von **141** im Verhältnis von ca. 2:1): $^1\text{H-NMR}$ (Keto-Form, 400 MHz, CDCl_3) δ 5.22-5.09 (m, 2 H), 3.62-3.54 (m, 3 H) [darunter 3.60 (t, $J = 6.5$ Hz) und 3.57 (d, $J = 19.6$ Hz)], 2.66 (dq, $J = 3.3, 7.4$ Hz, 1 H), 2.04-1.94 (m, 4 H), 1.85-1.63 (m, 2 H), 1.60 (s, 3 H), 1.56-1.45 (m, 2 H), 1.41-1.31 (m, 2 H), 1.15 (d, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 0.89 (s, 9 H), 0.04 (s, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (Keto-Form, 100 MHz, CDCl_3) δ 203.4, 167.4, 132.9, 126.5, 77.9, 63.1, 45.6, 45.5, 35.1, 32.5, 28.9, 27.7, 26.0, 25.9, 18.4, 15.9, 9.4, -5.3.

Die gleiche Reaktion mit dem Acetoxy-Imid **130** (83 mg, 0.148 mmol) und LiHMDS (2 eq) lieferte das Cyclisierungsprodukt **141** in 60% Ausbeute (34 mg, 0.089 mmol).

Zu der Lösung von TBS-Ether **141** (51 mg, 0.133 mmol) in THF (2 mL) wurde Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in THF, 0.28 mL, 0.28 mmol) und die Lösung für 2 h gerührt. Dann wurde gesättigte wässrige Ammoniumchloridlösung (5 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstands (Kieselgel, EtOAc, MeOH, 10:1)

wurde Alkohol **142** (34 mg, 0.126 mmol, 95%) als amorpher farbloser Feststoff erhalten (die Spektren zeigen nur die Keto-Form): $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 5.19 (tq, $J = 7.2, 1.3$ Hz, 1 H), 4.59 (ddd, $J = 9.2, 4.4, 3.4$ Hz, 1 H), 3.63 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H), 3.59 (d, $J = 19.4$ Hz, 1 H), 3.38 (d, $J = 19.4$ Hz, 1 H), 2.66 (dq, $J = 3.3, 7.4$ Hz, 1 H), 2.26-2.07 (m, 2 H), 2.02 (q, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 1.84-1.74 (m, 1 H), 1.73-1.64 (m, 1 H), 1.60 (s, 3 H), 1.59-1.51 (m, 2 H), 1.44-1.35 (m, 2 H), 1.14 (d, $J = 7.4$ Hz, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 203.5, 167.5, 133.1, 126.2, 77.9, 62.8, 45.6, 45.4, 35.1, 32.3, 28.8, 27.6, 25.8, 15.8, 9.3.

Darstellung von Essigsäure-1-[1-(methoxymethylcarbamoyl)-ethyl]-4-methyl-9-oxonon-4-enylester.

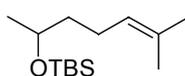


Zu einer Lösung des TBS-Ethers **131** (100 mg, 0.225 mmol) in THF (2 mL) wurde Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in THF, 0.25 mL, 0.25 mmol) gegeben und die Lösung für 2.5 h gerührt. Dann wurde gesättigte wässrige Ammoniumchloridlösung (4 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit MTBE (3 x 5 mL) extrahiert. Die organischen Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert (EtOAc) und direkt in die nächste Reaktion eingesetzt.

Zu einer Lösung von Oxalylchlorid (0.03 mL, 0.349 mmol) in Methylenchlorid (2 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von Dimethylsulfoxid (0.05 mL, 0.700 mmol) in Methylenchlorid (0.5 mL) langsam zugetropft. Nach 5 min wurde das Produkt der vorhergehenden Reaktion, gelöst in Methylenchlorid (1 mL), und nach weiteren 30 min Triethylamin (0.10 mL, 0.717 mmol) langsam zugegeben. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und mit Wasser (5 mL) versetzt und mit Methylenchlorid (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 5:1) wurde Aldehyd **144** (48 mg, 0.147 mmol, 65% über 2 Stufen) als farbloses Öl erhalten: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)

δ 9.75 (t, $J = 1.8$ Hz, 1 H), 5.16-5.00 (m, 2 H), 3.67 (s, 3 H), 3.16 (s, 3 H), 2.41 (dt, $J = 1.8$, 7.3 Hz, 2 H), 2.09-1.90 (m, 7 H), 1.75-1.59 (m, 5 H), 1.56 (s, 3 H), 1.12 (d, $J = 7.0$ Hz, 3 H).

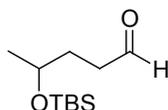
Darstellung von 6-Methyl-2-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-5-hepten.*



159
 $C_{14}H_{30}OSi$
 Mol. Wt.: 242,47

Zu einer Lösung von *D,L*-6-Methyl-5-hepten-2-ol (11.0 g, 85.8 mmol) in DMF (200 mL) wurden bei 0 °C Imidazol (11.0 g, 161.1 mmol) und TBS-Chlorid (13.6 g, 90.2 mmol) gegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 14 h gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren in auf 0 °C gekühltes Wasser (200 mL) gegeben und das resultierende Gemisch mit MTBE (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Als Rückstand wurde der TBS-Ether **159**, der noch etwa 10% DMF enthielt^a (22.8 g, 90% Reinheit, 84.6 mmol, 99%) erhalten. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in die nächste Reaktion eingesetzt. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 8.02 (s, 0.27 H,^a DMF-CH), 5.11 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H), 3.78 (psext, $J = 6.0$ Hz, 1H), 2.96 (s, 0.89 H,^a DMF-CH₃), 2.88 (s, 0.89 H,^a DMF-C'H₃), 2.14-1.84 (m, 2 H), 1.68 (d, $J = 1.2$ Hz, 3 H), 1.60 (s, 3 H), 1.54-1.33 (m, 2 H), 1.12 (d, $J = 6.1$ Hz, 3 H), 0.89 (s, 9 H), 0.05 (s, 6 H).

Darstellung von 4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-pentanal.*



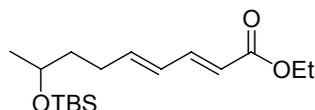
160
 $C_{11}H_{24}O_2Si$
 Mol. Wt.: 216,39

Das Rohprodukt aus der vorhergehenden Reaktion wurde in Methylenchlorid (150 ml) gelöst und Natriumhydrogencarbonat (111 mg) zugegeben. Durch die Mischung wurde bei -78 °C Ozon (8 L/h) geleitet. Nach 40 min wurde das überschüssige Ozon durch Durchleiten von Sauerstoff aus der Lösung verdrängt. Nach Zugabe von Dimethylsulfid

^a Die Integration der DMF-Signale wurde relativ zu den Signalen des Produkts angegeben und aus dem Verhältnis das in der Versuchsbeschreibung angegebene Massenverhältnis errechnet.

(20 ml) wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 12 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel vorsichtig am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan (100 mL) aufgenommen, mit Wasser (50 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit Pentan (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und der größte Teil des Pentans bei einem Druck von mindestens 700 mbar (40 °C Wasserbad) entfernt. Die auf diese Art erhaltene konzentrierte Pentanlösung (ca. 15 mL) des flüchtigen Aldehyds **160** wurde ohne weitere Reinigung in die nächste Reaktion eingesetzt (Ausbeute ca. 90%). Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck liefert unter Ausbeuteverlusten eine saubere Probe des Aldehyds **160** als farblose Öl, dessen ¹H-NMR Daten mit der Literatur^[124] übereinstimmen: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 9.78 (t, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 3.93-3.80 (m, 1 H), 2.49 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 1.88-1.61 (m, 2 H), 1.15 (d, *J* = 5.5 Hz, 3 H), 0.88 (s, 9 H), 0.05 (s, 3 H), 0.03 (s, 3 H).

Darstellung von 8-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-non-2,4-diensäureethylester.*

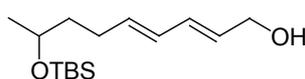


161
C₁₇H₃₂O₃Si
Mol. Wt.: 312,52

Zu einer Lösung von *N,N*-Diisopropylamin (6.0 mL, 43.0 mmol) in THF (400 mL) wurde bei -20 °C *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 26.8 mL, 42.9 mmol) gegeben und die Lösung auf 0 °C erwärmt. Nach 30 min wurde eine Lösung von Triethylphosphonocrotonat (92% Reinheit, 12.0 g, 44.1 mmol) in THF (20 mL) tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 30 min bei 0 °C gerührt. Zu dieser Lösung wurde die Lösung des ungereinigten Aldehyds **160** in THF (20 mL) gegeben und für 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung (200 mL) versetzt und mit MTBE (5 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 20:1) wurde **161** (9.1 g, 29.1 mmol, 71% über 2 Stufen) als farbloses Öl als 4,5-*E/Z*-Gemisch (10:1) erhalten: ¹H-NMR (*E*-Isomer, 400 MHz, CDCl₃) δ 7.25 (dd, *J* = 15.3, 9.9 Hz, 1 H), 6.22-6.06 (m, 2 H), 5.77 (d, *J* = 15.3 Hz, 1 H), 4.18 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 3.79 (psxt, *J* = 6.0 Hz, 1 H), 2.31-2.12 (m, 2 H), 1.61-1.44 (m, 2 H), 1.27 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 1.12 (d, *J* = 6.0 Hz, 3 H), 0.85 (s, 9 H),

0.04 (s, 3 H), 0.03 (s, 3 H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 167.2, 144.9, 144.3, 128.3, 119.3, 67.9, 60.1, 38.5, 29.2, 25.9, 23.7, 18.1, 14.3, -4.3, -4.7; MS (EI) m/z (%) 312 (6) $[(\text{M})^+]$, 297 (19) $[(\text{M}-\text{CH}_3)^+]$, 255 (100) $[(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+]$, 209 (59), 180 (43), 159 (42), 135 (60), 107 (64), 75 (83); HRMS m/z 312.2108 $[(\text{M})^+]$; berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Si}$: 312.2121].

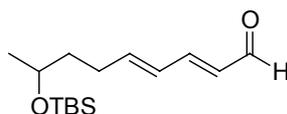
Darstellung von 8-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-non-2,4-dien-1-ol.*



164
 $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}$
Mol. Wt.: 268.00

Zu einer Lösung des Esters **161** (16.2 g, 51.8 mmol) in Methylenchlorid (200 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ Diisobutylaluminiumhydrid (1 M in Hexan, 120 mL, 120 mmol) tropfenweise zugegeben. Nach 2 h wurde die Reaktionslösung mit MTBE (200 ml) verdünnt und Wasser (11 mL) zugegeben. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt und stark gerührt, bis sich ein weißes Gel gebildet hat. Nach der anschließenden Zugabe von wässriger Natriumhydroxidlösung (4 N, 11 mL, 44 mmol) und Wasser (22 mL) wurde weiter stark gerührt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Alkohol **164** (13.7 g, 50.8 mmol, 98%) wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 9:1) als farbloses Öl erhalten: ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 6.19 (dd, $J = 15.2, 10.9$ Hz, 1 H), 6.04 (dd, $J = 15.2, 10.9$ Hz, 1 H), 5.75-5.64 (m, 2 H), 4.13 (d, $J = 6.5$ Hz, 1 H), 3.78 (psext, $J = 6.1$ Hz, 1 H), 2.21-2.01 (m, 2 H), 1.75 (br. s, 1 H), 1.58-1.40 (m, 2 H), 1.12 (d, $J = 6.1$ Hz, 3 H), 0.88 (s, 9 H), 0.03 (s, 6 H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ 135.3, 131.9, 129.5, 129.4, 68.0, 63.4, 39.1, 28.8, 25.9, 23.7, 18.1, -4.4, -4.7; MS (EI) m/z (%) 270 (5) $[(\text{M})^+]$, 269 (4) $[(\text{M}-\text{H})^+]$, 255 (8) $[(\text{M}-\text{CH}_3)^+]$, 213 (46) $[(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+]$, 185 (20), 159 (50), 138 (66), 121 (56), 119 (47), 103 (41), 93 (67), 79 (74), 75 (100), 73 (63); HRMS m/z 269.1933 $[(\text{M}-\text{H})^+]$; berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Si}$: 269.1937].

Darstellung von 8-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-non-2,4-dienal.*



165
C₁₅H₂₈O₂Si
Mol. Wt.: 266.00

Methode 1: Zu einer Lösung des Alkohols **164** (7.0 g, 25.87 mmol) in Methylenchlorid (200 mL) wurde Mangandioxid (67.0 g, 770.10 mmol) gegeben und die Suspension wurde bei Raumtemperatur für 45 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Kieselgel (40 g) filtriert und der Filterkuchen mit EtOAc (4 x 50 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 15:1) gereinigt. Dabei wurde Aldehyd **165** (6.5 g, 24.36 mmol, 94%) als leicht gelbes Öl erhalten.

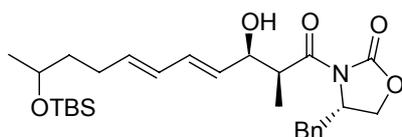
Methode 2: Zu einer Suspension von Chinuclidin (89 mg, 0.80 mmol) und Osmiumtetroxid (100 mg, 0.39 mmol) in Acetonitril (3 mL) wurde Allylethylether (0.4 mL, 3.53 mmol) gegeben und das Gemisch für 5 min gerührt. Die erhaltene Lösung wurde zu einer Lösung von Alkohol **164** (3.0 g, 11.10 mmol) und Kupfer(II)-2-ethylhexanoat (70 mg, 0.20 mmol) in Acetonitril (15 mL) gegeben und durch das Gemisch wurde unter starkem Rühren Sauerstoff (6 L/h) geleitet. Nach 5 h wurde die Lösung in ein Gemisch aus MTBE (50 mL) und Wasser (50 mL) gegeben. Die wässrige Phase wurde mit MTBE (2 x 30 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 15:1) wurde Aldehyd **165** (2.174 g, 8.10 mmol, 73%) als leicht gelbes Öl erhalten.

Methode 3: Zu einer Lösung von Alkohol **164** (100 mg, 0.370 mmol) in Methylenchlorid (5 mL) wurde bei 0 °C Dess-Martin-Periodinan (193 mg, 0.451 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde vorsichtig eine Lösung von Natriumthiosulfat (3.5 g) in gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (30 mL) zugegeben und die Mischung wurde kräftig gerührt, bis ein klares Zweiphasengemisch entstand. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde mit Methylenchlorid (3 x 20 mL) extrahiert und die organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und aus dem Rückstand wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel,

Hexan, EtOAc, 15:1) der Aldehyd **165** (80 mg, 0.298 mmol, 80%) als leicht gelbes Öl erhalten.

Analytische Daten für **165**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 9.51 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.06 (dd, $J = 15.4, 9.9$ Hz, 1 H), 6.35-6.22 (m, 2 H), 6.05 (dd, $J = 15.4, 8.0$ Hz, 1 H), 3.81 (psext, $J = 6.0$ Hz, 1 H), 2.35-2.15 (m, 2 H), 1.62-1.48 (m, 2 H), 1.13 (d, $J = 6.2$ Hz, 3 H), 0.87 (s, 9 H), 0.03 (s, 3 H), 0.02 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ 193.7, 152.6, 147.0, 130.0, 128.6, 67.8, 38.3, 29.4, 25.8, 23.7, 18.0, -4.3, -4.8; IR (GG ATR) 2955, 2929, 2856, 1685, 1639, MS (EI) m/z (%) 268 (4) $[(\text{M})^+]$, 253 (7) $[(\text{M}-\text{CH}_3)^+]$, 211 (45) $[(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+]$, 185 (34), 169 (52), 159 (43), 143 (41), 129 (30), 119 (40, 115 (38), 75 (100), 73 (49); HRMS m/z 268.1847 $[(\text{M})^+]$; berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}$: 268.1859].

Darstellung von 4-Benzyl-3-[10-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-3-hydroxy-2-methylundeca-4,6-dienoyl]-oxazolidin-2-on.*

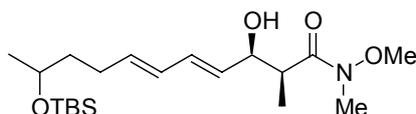


167
 $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{NO}_5\text{Si}$
 Mol. Wt.: 501,73

Zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von (*S*)-4-Benzyl-3-propionyloxazolidin-2-on (7.10 g, 30.45 mmol) in Methylenchlorid (200 mL) wurde Dibutylbortriflat (1 M in Methylenchlorid, 30 mL, 30 mmol) tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde Triethylamin (4.25 mL, 30.45 mmol) tropfenweise zugegeben und die Lösung für weitere 30 min gerührt. Dann wurde eine Lösung des Aldehyds **165** (6.54 g, 24.36 mmol) in Methylenchlorid (20 mL) zugegeben. Nach 2 h wurde die Lösung auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und sukzessive pH7-Phosphatpuffer (30 mL), Methanol (100 mL) und eine Mischung aus Wasserstoffperoxid (30% in Wasser, 30 mL) und Methanol (60 mL) dazugegeben. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit Wasser (50 mL) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Methylenchlorid (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 3:1) gereinigt um Aldolprodukt **167** (12.1 g, 24.11 mmol, 99%) als farbloses Öl zu erhalten: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} +48.2$ (c 2.30, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ

7.35-7.27 (m, 3 H), 7.22-7.19 (m, 2 H), 6.26 (dd, $J = 15.4, 10.4$ Hz, 1 H), 6.04 (dd, $J = 15.2, 10.4$ Hz, 1 H), 5.71 (dt, $J = 14.7, 7.3$ Hz, 1 H), 5.57 (dd, $J = 15.3, 6.2$ Hz, 1 H), 4.69 (dddd, $J = 9.7, 7.0, 3.4, 3.4$ Hz, 1 H), 4.50 (br. s, 1 H), 4.23-4.16 (m, 2 H), 3.89 (dq, $J = 7.0, 3.9$ Hz, 1 H), 3.79 (psext, $J = 6.0$ Hz, 1 H), 3.25 (dd, $J = 13.5, 3.3$ Hz, 1 H), 2.79 (dd, $J = 13.5, 9.5$ Hz, 1 H), 2.76 (br. s, 1 H), 2.21-2.03 (m, 2 H), 1.58-1.41 (m, 2 H), 7.01 (d, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.12 (d, $J = 6.0$ Hz, 3 H), 0.89 (s, 9 H), 0.04 (s, 2 signals, 6 H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 176.5, 153.1, 135.6, 135.1, 132.1, 129.6, 129.4, 129.3, 128.9, 127.4, 72.6, 68.0, 66.2, 55.2, 42.9, 39.1, 37.8, 28.9, 25.9, 23.7, 18.1, 11.3, -4.4, -4.7; IR (GG ATR) 3479, 2955, 2929, 2856, 1777, 1696; MS (EI) m/z (%) 483 (3) $[(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^+]$, 369 (9), 299 (10), 233 (30), 207 (17), 160 (15), 159 (35), 142 (31), 137 (22), 132 (28), 122 (28), 107 (30), 92 (29), 75 (100); HRMS m/z 483.2801 $[(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^+]$; berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{NO}_4\text{Si}$: 483.2805].

Darstellung von 10-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-3-hydroxy-2-methylundeca-4,6-diensäure-methoxymethylamid.*

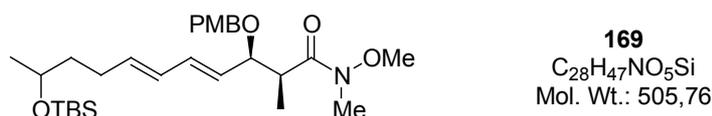


168
 $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{NO}_4\text{Si}$
 Mol. Wt.: 385,61

Zu einer Suspension von *N,O*-Dimethylhydroxylamin Hydrochlorid (2.575 g, 26.40 mmol) in Methylenchlorid (100 mL) wurde bei 0 °C Trimethylaluminium (2 M in Hexan, 13.25 mL, 26.50 mmol) gegeben und die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt bis eine klare Lösung entstand (1 h). Die so erhaltene Lösung wurde auf -20 °C gekühlt und die Lösung des Aldolprodukts **167** (6.623 g, 13.20 mmol) in Methylenchlorid (50 mL) wurde langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über einen Zeitraum von 4 h auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 12 h gerührt. Die Mischung wurde dann mit einer Spritze in eine auf 0 °C gekühlte stark gerührte wässrige Weinsäurelösung (1 M, 100 mL) überführt und für 1 h weitergerührt, bis sich beim stehen lassen zwei klare Phasen bildeten. Die wässrige Phase wurde mit Methylenchlorid (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung (100 mL) gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 3:1) wurde Weinreb-Amid **168** (3.967 g, 10.29 mmol, 78%) als farbloses Öl erhalten: $[\alpha]_D^{22} +17.2$ (c 4.17, CHCl_3); ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 6.25

(dd, $J = 15.3, 10.4$ Hz, 1 H), 6.02 (dd, $J = 15.3, 10.4$ Hz, 1 H), 5.67 (dt, $J = 14.8, 7.2$ Hz, 1 H), 5.53 (dd, $J = 15.3, 5.8$ Hz, 1 H), 4.44 (br. s, 1 H), 3.77 (psext, $J = 6.1$ Hz, 1 H), 3.73 (br. s, 1 H), 3.68 (s, 3 H), 3.17 (s, 3 H), 2.92 (br. s, 1 H), 2.18-2.01 (m, 2 H), 1.55-1.39 (m, 2 H), 1.14 (d, $J = 7.1$ Hz, 3 H), 1.09 (d, $J = 6.1$ Hz, 3 H), 0.86 (s, 9 H), 0.05 (s, 6 H);^[*] ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 177.7, 135.0, 131.5, 130.2, 129.5, 72.2, 68.0, 61.5, 39.8, 39.1, 31.8, 28.8, 25.8, 23.7, 18.0, 10.8, -4.4, -4.8; IR (GG ATR) 3424, 2956, 2930, 2856, 1638; MS (EI) m/z (%) 386 (17) $[(\text{M}+\text{H})^+]$, 370 (3) $[(\text{M}-\text{CH}_3)^+]$, 329 (12), 328 (42) $[(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+]$, 323 (11), 211 (26), 209 (17), 185 (13), 175 (78), 159 (63), 119 (51), 117 (41), 89 (75), 75 (100); HRMS m/z 385.2644 $[(\text{M})^+]$; berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{NO}_4\text{Si}$: 385.2648].

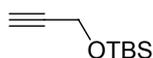
Darstellung von 10-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-3-(4-methoxybenzyloxy)-2-methylundeca-4,6-diensäuremethoxymethylamid.*



Zu einer Lösung des Weinreb-Amids **168** (371 mg, 0.96 mmol) in Methylenchlorid (10 mL) wurden 2,2,2-Trichloracetimid säure(4-methoxybenzyl)ester (543 mg, 1.92 mmol) und Kampfer-sulfonsäure (18 mg, 0.07 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch für 5 d gerührt. Dann wurde die Lösung mit MTBE (20 mL) verdünnt und nacheinander mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (15 mL), Wasser (15 mL) und gesättigter wässriger Natriumchloridlösung (15 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 15:1) wurde **169** (452 mg, 0.89 mmol, 93%) als farbloses Öl erhalten: ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.24 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 6.86 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 6.18 (dd, $J = 15.2, 10.4$ Hz, 1 H), 6.04 (dd, $J = 15.1, 10.4$ Hz, 1 H), 5.70 (dt, $J = 14.6, 7.1$ Hz, 1 H), 5.50 (dd, $J = 15.1, 8.2$ Hz, 1 H), 4.52 (d, $J = 11.2$ Hz, 1 H), 4.26 (d, $J = 11.2$ Hz, 1 H), 3.87 (t, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 3.83-3.75 (m, 5 H), 3.62 (s, 3 H), 3.11 (br. s, 3 H), 2.23-2.01 (m, 2 H), 1.60-1.41 (m, 2 H), 1.22 (d, $J = 6.8$ Hz, 3 H), 1.13 (d, $J = 6.1$ Hz, 3 H), 0.89 (s, 9 H), 0.05 (s, 6 H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ 163.7, 159.1, 135.5, 134.2, 130.6, 129.4,^[*] 129.2, 113.8, 81.8, 71.0, 70.1, 68.1,^[*] 61.4, 55.3, 41.0,^[*] 39.1, 28.9,^[*] 25.9, 23.8, 18.1, 14.4, -4.3, -4.7; MS (EI) m/z (%) 505 (7) $[(\text{M})^+]$, 490 (4) $[(\text{M}-\text{CH}_3)^+]$, 448 (13) $[(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+]$, 384

(20), 312 (67), 246 (16), 211 (15), 167 (10), 149 (25), 137 (91), 121 (100); HRMS m/z 505.3224 $[(M)^+]$; berechnet für $C_{28}H_{47}NO_5Si$: 505.3202].

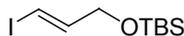
Darstellung von *tert*-Butyldimethylprop-2-inyloxysilan.



173
 $C_9H_{18}OSi$
Mol. Wt.: 170,32

Zu einer Lösung von Propargylalkohol (1.400 g, 24.97 mmol) in DMF (40 mL) wurde bei 0 °C Imidazol (2.042 g, 30.00 mmol) und TBS-Chlorid (4.145 g, 27.50 mmol) gegeben und die Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 h gerührt. Dann wurde wieder auf 0 °C gekühlt und Wasser (25 mL) zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit MTBE (3 x 25 mL) extrahiert, die organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung des Rückstands durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 10:1) wurde **173** (2.500 g, 14.68 mmol, 59%) als farbloses Öl erhalten: 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 4.31 (d, $J = 2.4$ Hz, 2 H), 2.39 (t, $J = 2.4$ Hz, 1 H), 0.91 (s, 9 H), 0.13 (s, 6 H).

Darstellung von *tert*-Butyl-(3-iodallyloxy)-dimethylsilan.



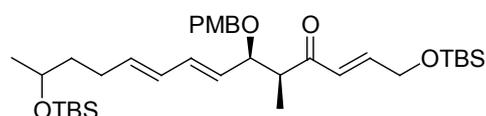
170
 $C_9H_{19}IOSi$
Mol. Wt.: 298,24

In einem mit Aluminiumfolie abgedunkelten Kolben wurde zu einer Suspension von Bis(cyclopentadienyl)zirconiumchloridhydrid (1.547 g, 6.00 mmol) in Benzol^a (10 mL) eine Lösung des Alkins **173** (511 mg, 3.0 mmol) in THF (10 mL) gegeben und die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Die entstandene hellgelbe Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und dann eine Lösung von Iod (761 mg, 3.00 mmol) in THF (10 mL) langsam zugegeben. Die Zugabe wurde unterbrochen, sobald sich die Lösung bei Zugabe von Iod nicht mehr entfärbte. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und mit MTBE (50 mL) verdünnt. Das Gemisch wurde mit wässriger Natriumthiosulfatlösung (1 M, 20 mL) und Wasser (20 mL) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit MTBE (2 x 25 mL) extrahiert und die vereinigten

^a Nach einer späteren Publikation ist auch eine Benzol-freie Reaktionsführung effektiv, siehe dazu Literatur^[23] (Supporting Information, S. 7).

organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 100:1) wurde das Vinylidiodid **170** (630 mg, 2.11 mmol, 70%) als farbloses Öl erhalten: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 6.61 (dt, $J = 14.3, 4.5$ Hz, 1 H), 6.29 (dt, $J = 14.3, 1.8$ Hz, 1 H), 4.11 (dd, $J = 4.5, 1.9$ Hz, 2 H), 0.90 (s, 9 H), 0.07 (s, 6 H).

Darstellung von 1,13-Bis-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-6-(4-methoxybenzyloxy)-5-methyl-tetradeca-2,7,9-trien-4-on.*

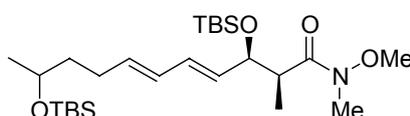


171
 $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_5\text{Si}_2$
 Mol. Wt.: 617,01

Zu einer Lösung von Vinylidiodid **170** (500 mg, 1.68 mmol) in Ether (8 mL) wurde bei -100 °C *n*-Butyllithium (1.6 M in Heptan, 1 mL, 1.6 mmol) gegeben und die Lösung bei gleicher Temperatur für 1 h gerührt. Dann wurde die Lösung auf -78 °C erwärmt und eine Lösung des Weinreb-Amids **169** (297 mg, 0.59 mmol) in Ether (4 mL) tropfenweise zugegeben. Nach 5 h wurde gesättigte wässrige Ammoniumchloridlösung (1 mL) zugegeben und die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in Wasser/EtOAc (1:1, 20 mL) gegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 80:1), um Trien **171** (101 mg, 0.16 mmol, 28%) sowie Startmaterial **169** (102 mg, 0.20 mmol, 34%) als farbloses Öl zu erhalten. Analytische Daten für **171**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.22 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 6.85 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 6.82 (dt, $J = 15.4, 3.5$ Hz, 1 H), 6.41 (ddt, $J = 15.4, 0.5, 2.2$ Hz, 1 H), 6.14 (dd, $J = 15.1, 10.4$ Hz, 1 H), 6.02 (dd, $J = 14.9, 10.5$ Hz, 1 H), 5.69 (dt, $J = 14.6, 7.2$ Hz, 1 H), 5.42 (dd, $J = 15.1, 8.1$ Hz, 1 H), 4.51 (d, $J = 11.4$ Hz, 1 H), 4.32 (dd, $J = 3.5, 2.2$ Hz, 2 H), 4.24 (d, $J = 11.4$ Hz, 1 H), 3.94 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 3.83-3.75 (m, 4 H), 3.00 (psext, $J = 6.9$ Hz, 1 H), 2.22-2.01 (m, 2 H), 1.57-1.44 (m, 2 H), 1.16 (d, $J = 6.9$ Hz, 3 H), 1.13 (d, $J = 6.1$ Hz, 3 H), 0.91 (s, 9 H), 0.89 (s, 9 H), 0.07 (s, 6 H), 0.05 (s, 3 H), 0.04 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ 201.5, 159.1, 145.3, 135.6,^[*] 134.2, 130.6,

129.3,^[**] 128.8, 127.5, 113.7, 80.6,^[*] 68.8, 68.1,^[*] 62.4, 55.2, 49.9, 39.1,^[*] 28.9,^[*] 25.9, 25.8, 23.8, 18.3, 18.1, 13.3, -4.3,^[*] -4.7, -5.4; MS (EI) m/z (%) 617 (2) [(M)⁺], 560 (9) [(M-C₄H₉)⁺], 559 (19), 496 (23) [(M-C₈H₉O)⁺], 495 (30), 478 (30), 421 (28), 363 (25), 335 (18), 307 (32), 291 (30), 267 (28), 265 (29), 231 (30), 227 (27), 211 (38), 199 (43), 195 (28), 175 (57), 159 (84), 121 (100), 75 (97); HRMS m/z 616.3978 [(M)⁺; berechnet für C₃₅H₆₀O₅Si₂: 616.3979].

Darstellung von 3,10-Bis-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)-2-methylundeca-4,6-diensäuremethoxymethylamid.*

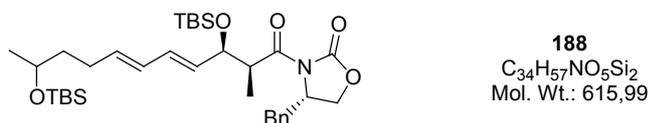


181
C₂₆H₅₃NO₄Si₂
Mol. Wt.: 499,87

Zu einer Lösung des Weinreb-Amids **168** (3.50 g, 9.08 mmol) in Methylenchlorid (50 mL) wurden bei -78 °C sukzessive 2,6-Lutidin (3.18 mL, 27.23 mmol) und TBS-Triflat (4.17 mL, 18.15 mmol) tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde für 5 h gerührt, dann auf 0 °C erwärmt und überschüssiges Reagenz durch Zugabe von Methanol (4 mL) verbraucht. Die resultierende Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (50 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit Methylenchlorid (3 x 30 mL) extrahiert und die organischen Phasen mit wässriger Natriumhydrogensulfatlösung (1 N, 30 mL), gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (30 mL) und gesättigter wässriger Natriumchloridlösung (30 mL) gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 10:1) wurde **181** (3.90 g, 7.80 mmol, 86%) als farbloses Öl erhalten: $[\alpha]_D^{22}$ -15.0 (*c* 1.01, CHCl₃); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 6.08 (dd, *J* = 15.3, 10.4 Hz, 1 H), 5.96 (dd, *J* = 15.3, 10.7 Hz, 1 H), 5.62 (dt, *J* = 14.8, 7.0 Hz, 1 H), 5.51 (dd, *J* = 15.3, 7.1 Hz, 1 H), 4.22 (dd, *J* = 7.8, 7.8 Hz, 1 H), 3.77 (psext, *J* = 6.1 Hz, 1 H), 3.63 (s, 3 H), 3.12 (br. s, 3 H), 2.98 (br. s, 1 H), 2.18-2.00 (m, 2 H), 1.56-1.39 (m, 2 H), 1.17 (d, *J* = 6.9 Hz, 3 H), 1.11 (d, *J* = 6.0 Hz, 3 H), 0.89 (s, 9 H), 0.88 (s, 9 H), 0.06 (s, 3 H), 0.03 (s, 2 signals, 6 H), 0.01 (s, 3 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 175.8, 134.6, 132.4, 131.1, 129.6, 75.4, 68.0, 61.5, 43.1, 39.1, 32.1, 28.9, 25.9, 23.8, 18.2, 18.1, 14.5, -4.1, -4.3, -4.7, -4.8; MS (EI) m/z (%) 468 (1) [(M-OCH₃)⁺], 442 (10) [(M-C₄H₉)⁺], 309 (6), 251 (12), 223 (2), 209 (2), 159 (26), 142 (12), 115 (20), 75 (100); MS (FAB) m/z (%) 500 (14) [(M+H)⁺],

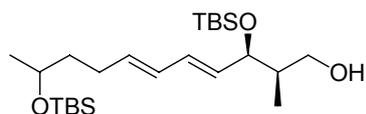
499 (16) [(M)⁺], 498 (31) [(M-H)⁺]; HRMS m/z 468.3342 [(M-OCH₃)⁺; berechnet für C₂₅H₅₀NO₃Si₂: 468.3329], 442.2826 [(M-C₄H₉)⁺; berechnet für C₂₂H₄₄NO₄Si₂: 442.2809].

Darstellung von 4-Benzyl-3-[3,10-bis-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)-2-methylundeca-4,6-dienoyl]-oxazolidin-2-on.*



Zu einer Lösung von Imid **167** (8.030 g, 16.00 mmol) in Methylenchlorid (150 mL) wurde bei -78 °C erst Lutidin (4.9 mL, 42 mmol), dann TBS-Triflat (6.4 mL, 28 mmol) gegeben und die Lösung für 2 h gerührt. Dann wurde Methanol (2 mL) zugegeben und das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-lösung (200 mL) wurde die wässrige Phase mit Methylenchlorid (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit gesättigter wässriger Natriumhydrogensulfatlösung (300 mL) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (300 mL) gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 15:1) wurde **188** (7.638 g, 12.39 mmol, 77%) als farbloses Öl erhalten: $[\alpha]_D^{22} +59.7$ (*c* 1.12, CHCl₃); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 7.35-7.30 (m, 2 H), 7.29-7.25 (m, 1 H), 7.23-7.19 (m, 2 H), 6.09 (dd, *J* = 15.2, 10.4 Hz, 1 H), 6.00 (ddd, *J* = 14.9, 10.6, 1.2 Hz, 1 H), 5.66 (ddt, *J* = 14.7, 3.6, 7.1 Hz, 1 H), 5.56 (dd, *J* = 15.1, 7.2 Hz, 1 H), 4.57 (ddd, *J* = 9.7, 7.4, 3.2, 2.3 Hz, 1 H), 4.31 (t, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 4.14 (dd, *J* = 8.9, 2.2 Hz, 1 H), 4.09 (dd, *J* = 8.6, 7.9 Hz, 1 H), 4.00 (qui, *J* = 6.7 Hz, 1 H), 3.82-3.74 (m, 1 H), 3.26 (dd, *J* = 13.3, 3.2 Hz, 1 H), 2.77 (dd, *J* = 13.3, 9.6 Hz, 1 H), 2.20-2.01 (m, 2 H), 1.56-1.41 (m, 2 H), 1.22 (d, *J* = 6.9 Hz, 3 H), 1.12 (dd, *J* = 6.1, 0.9 Hz, 3 H), 0.88 (s, 18 H),^[*] 0.04 (s, 3 H),^[*] 0.03 (s, 3 H), 0.02 (s, 3 H), 0.00 (s, 3 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 174.7, 153.2, 135.4, 135.1, 135.0, 131.7, 131.4, 129.4,^[**] 128.9, 127.3, 75.1,^[*] 68.0,^[*] 65.9, 55.6, 44.5,^[*] 39.1, 37.8, 28.9, 23.8, 23.7, 18.1, 12.7, -4.3,^[*] -4.4, -4.7,^[*] -5.1; MS (EI) m/z (%) 615 (0.4) [(M)⁺], 600 (1) [(M-CH₃)⁺], 558 (24) [(M-C₄H₉)⁺], 381 (19), 290 (100), 251 (44), 175 (19), 73 (43); HRMS m/z 615.3758 [(M)⁺; berechnet für C₃₄H₅₇NO₅Si₂: 615.3775].

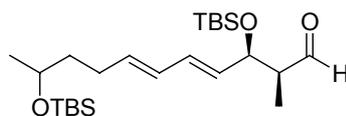
Darstellung von 3,10-Bis-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)-2-methylundeca-4,6-dien-1-ol.*



189
 $C_{24}H_{50}O_3Si_2$
 Mol. Wt.: 442,82

Zu einer Lösung von Imid **188** (4.700 g, 7.63 mmol) in THF (40 mL) und Wasser (8 mL) wurde bei 0 °C Natriumborhydrid (1.440 g, 38.01 mmol) portionsweise zugegeben und die Mischung für 6 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde wässrige Salzsäure (1 N, 80 mL) zugegeben und die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (50 mL) gewaschen, mit Magnesiumchlorid getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Reinigung des Rückstands durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 10:1) wurde Alkohol **189** (2.587 g, 5.84 mmol, 76%) als farbloses Öl erhalten: $[\alpha]_D^{22}$ -6.06 (*c* 2.45, $CHCl_3$); 1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 6.12 (dd, *J* = 15.0, 10.4 Hz, 1 H), 6.04 (dd, *J* = 14.8, 10.4 Hz, 1 H), 5.66 (ddt, *J* = 14.6, 2.4, 7.1 Hz, 1 H), 5.58 (dd, *J* = 15.0, 7.0 Hz, 1 H), 4.25 (dd, *J* = 6.7, 4.1 Hz, 1 H), 3.79 (dsxt, *J* = 1.3 6.1 Hz, 1 H), 3.65 (dt, *J* = 1.8, 9.8 Hz, 1 H), 3.47 (ddd, *J* = 10.8, 6.6, 4.3 Hz, 1 H), 2.85 (dd, *J* = 6.4, 2.4 Hz, 1 H), 2.21-2.03 (m, 2 H), 2.03-1.94 (m, 1 H), 1.48-1.43 (m, 2 H), 1.13 (d, *J* = 6.2 Hz, 3 H), 0.89 (s, 9 H), 0.88 (s, 9 H), 0.79 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 0.07 (s, 3 H), 0.04 (s, 6 H),^[*] 0.03 (s, 3 H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 134.8, 131.7,^[*] 130.2, 129.5,^[*] 77.2, 77.1, 68.0,^[*] 65.8, 41.3, 39.1,^[*] 28.9, 25.9, 25.8, 23.8,^[*] 18.1,^[*] 12.4, -4.3,^[**] -4.7, -5.1; MS (EI) *m/z* (%) 442 (0.5) [(M)⁺], 427 (0.3) [(M-CH₃)⁺], 383 (12) [(M-C₃H₇O)⁺], 301 (4), 251 (46), 211 (8), 145 (38), 119 (16), 75 (100), 59 (9) [(C₃H₇O)⁺]; HRMS *m/z* 442.3299 [(M)⁺; berechnet für C₂₄H₅₀O₃Si₂: 442.3299].

Darstellung von 3,10-Bis-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)-2-methylundeca-4,6-dienal.*



182
C₂₄H₄₈O₃Si₂
Mol. Wt.: 440,81

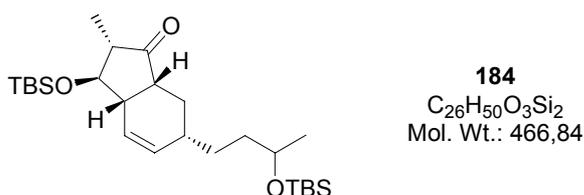
Methode 1: Diisobutylaluminiumhydrid (1 M in Heptan, 10 mL, 10 mmol) wurde langsam zu einer gekühlten (-78 °C) Lösung des Weinreb-Amids **181** (1.78 g, 3.56 mmol) in THF (30 mL) gegeben und das Gemisch wurde für 2 h gerührt. Anschließend wurde Aceton (0.5 mL) zugegeben und für weitere 15 min gerührt. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch wurde mittels einer Spritze in eine stark gerührte Mischung aus wässriger Weinsäurelösung (1 M, 30 mL) und Hexan (30 mL) überführt. Nach weiterem Rühren für 1 h wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit MTBE (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 60:1) gereinigt um **182** (1.42 g, 3.21 mmol, 90%) als blassgelbes Öl zu erhalten.

Methode 2: Zu einer Lösung von Alkohol **189** (2.530 g, 5.71 mmol) in Methylenchlorid (50 mL) wurde bei 0 °C das Dess-Martin-Periodinan (2.872 g, 6.77 mmol) gegeben und das Gemisch wurde für 12 h gerührt. Dann wurde vorsichtig eine Lösung von Natriumthiosulfat Pentahydrat (7 g) in gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (70 mL) zugegeben und 2 h stark gerührt. Die entstandenen zwei klaren Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Methylenchlorid (3 x 50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 60:1) ergab Aldehyd **182** (2.320 g, 5.26 mmol, 92%) als blassgelbes Öl.

Analytische Daten für **182**: $[\alpha]_D^{22} +21.8$ (*c* 1.81, CHCl₃); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 9.75 (d, *J* = 1.2 Hz, 1 H), 6.14 (dd, *J* = 15.1, 10.4 Hz, 1 H), 6.01 (dd, *J* = 15.1, 10.5 Hz, 1 H), 5.68 (ddt, *J* = 14.6, 1.7, 7.3 Hz, 1 H), 5.51 (dd, *J* = 15.1, 6.9 Hz, 1 H), 4.52 (dd, *J* = 6.8, 4.5 Hz, 1 H), 3.79 (dpsext, *J* = 1.5, 6.0 Hz, 1 H), 2.46 (ddq, *J* = 4.5, 1.4, 6.9 Hz, 1 H), 2.21-2.03 (m, 2 H), 1.58-1.42 (m, 2 H), 1.12 (d, *J* = 6.2 Hz, 3 H), 1.05 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 0.88 (s, 9 H), 0.87 (s, 9 H), 0.04 (s, 9 H), ^[**] 0.01 (s, 3 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ

204.6, 135.5, 131.7,^[*] 130.5,^[*] 129.2,^[*] 73.4, 68.0,^[*] 53.0, 39.0, 28.9, 25.9, 25.7, 23.8,^[*] 18.1,^[*] 8.5,^[*] -4.2, -4.3,^[*] -4.7, -5.1; MS (EI) m/z (%) 440 (0.1) [(M)⁺], 425 (0.5) [(M-CH₃)⁺], 383 (27) [(M-C₄H₉)⁺], 301 (7), 251 (84), 225 (6), 171 (9), 159 (28), 115 (30), 73 (100); HRMS m/z 440.3164 [(M)⁺]; berechnet für C₂₄H₄₈O₃Si₂: 440.3142].

Darstellung von 3-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-6-[3-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)-butyl]-2-methyl-2,3,3a,6,7,7a-hexahydroinden-1-on.*



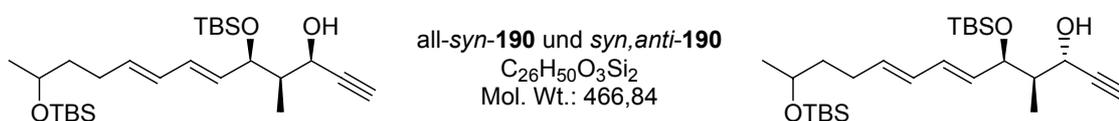
Zu einer Lösung von Aldehyd **182** (85 mg, 0.19 mmol) in THF (4 mL) wurde bei -78 °C Vinylmagnesiumbromid (1 M in THF, 0.8 mL, 0.8 mmol) gegeben und die Lösung für 2 h gerührt. Dann wurde gesättigte wässrige Ammoniumchloridlösung (4 mL) zugegeben und das Gemisch in Wasser (10 mL) aufgenommen und mit MTBE (3 x 10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 15:1) wurde der entsprechende Allylalkohol (65 mg, 0.14 mmol, 73% als Diastereomeregemisch) als farbloses Öl erhalten: ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 6.20-5.94 (m, 2 H), 5.83 (ddd, $J = 17.3, 10.7, 4.8$ Hz, 1 H), 5.75-5.52 (m, 2 H), 5.33-5.09 (m, 2 H), 4.43-4.29 (m, 2 H), 3.79 (psext, $J = 5.88$ Hz, 1 H), 2.73 (d, $J = 2.2$ Hz, 1 H), 2.27-1.98 (m, 2 H), 1.71-1.59 (m, 1 H), 1.58-1.40 (m, 2 H), 1.13 (d, $J = 6.6$ Hz, 3 H), 0.92 (d, $J = 2.9$ Hz, 3 H), 0.90 (s, 9 H), 0.89 (s, 9 H), 0.07 (s, 3 H), 0.04 (s, 6 H), 0.02 (s, 3 H).

Zu der Lösung der isomeren Allylalkohole (65 mg, 0.14 mmol) in Methylenchlorid (10 mL) wurde Dess-Martin-Periodinan (171 mg, 0.4 mmol) gegeben und die Suspension wurde für 2 h gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von Natriumthiosulfat Pentahydrat (0.5 g) in gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (5 mL) zugegeben. Die resultierende Suspension wurde bei Raumtemperatur für 2 h stark gerührt, bis sich zwei klare Phasen bildeten. Die wässrige Phase wurde mit Methylenchlorid (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet,

filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 30:1) wurde das Keton **183** (43 mg, 0.09 mmol, 73%) als farbloses Öl erhalten: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 6.42 (dd, $J = 17.6, 10.4$ Hz, 1 H), 6.19 (dd, $J = 17.6, 1.5$ Hz, 1 H), 6.06 (dd, $J = 14.4, 10.5$ Hz, 1 H), 5.95 (dd, $J = 14.2, 10.7$ Hz, 1 H), 5.73 (dd, $J = 10.7, 1.5$ Hz, 1 H), 5.63 (dt, $J = 14.5, 7.0$ Hz, 1 H), 5.44 (dd, $J = 14.6, 7.3$ Hz, 1 H), 4.31 (t, $J = 6.8$ Hz, 1 H), 3.77 (psext, $J = 6.0$ Hz, 1 H), 2.96 (pqui, $J = 6.6$ Hz, 1 H), 2.23-1.95 (m, 2 H), 1.58-1.38 (m, 2 H), 1.15-1.08 (m, 6 H), 0.88 (s, 9 H), 0.87 (s, 9 H), 0.03 (s, 6 H),^[*] 0.02 (s, 3 H), -0.01 (s, 3 H).

Das Trienon **183** (43 mg, 0.09 mmol) wurde in Toluol (5 mL) gelöst und die Lösung wurde auf 90 °C erwärmt. Nach 12 h wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 15:1). Neben Startmaterial **183** (6 mg, 0.01 mmol, 14%) wurde das Diels-Alder-Produkt **184** (25 mg, 0.05 mmol, 58%) als farbloses Öl erhalten: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ 5.92-5.88 (m, 1 H), 5.68 (d, $J = 10.0$ Hz, 1 H), 3.80-3.73 (m, 1 H), 3.60 (t, $J = 9.0$ Hz, 1 H), 2.61-2.50 (m, 2 H), 2.28 (dddd, $J = 14.2, 9.4, 7.1, 2.0$ Hz, 1 H), 2.08-2.00 (m, 1 H), 1.88 (dq, $J = 12.8, 4.3$ Hz, 1 H), 1.48-1.41 (m, 2 H), 1.34 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 1.27-1.17 (m, 1 H), 1.13-1.10 (m, 6 H), 0.92 (s, 9 H), 0.88 (s, 9 H), 0.85-0.76 (m, 1 H), 0.10 (s, 3 H), 0.08 (s, 3 H), 0.04 (s, 3 H), 0.03 (s, 3 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ 218.2,^[*] 133.4, 133.3, 125.9,^[*] 81.9, 68.7, 68.5, 53.6, 53.5, 46.1,^[*] 43.4, 36.6, 36.4, 34.8, 34.6, 31.9, 31.8, 25.9, 25.8, 23.8,^[*] 18.1, 18.0, 12.0,^[*] -4.1,^[*] -4.4, -4.7.^[*]

Darstellung von 5,12-Bis-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)-4-methyltrideca-6,8-dien-1-in-3-ol.*



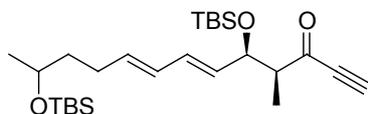
Zu einer Lösung des Aldehyds **182** (1.34 g, 3.03 mmol) in THF (30 mL) wurde bei -78 °C Ethynylmagnesiumbromid (0.5 M in THF, 20 mL, 10.0 mmol) gegeben und bei gleicher Temperatur für 2 h gerührt. Das resultierende trübe, gelbe Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 min gerührt, wobei eine klare gelbe Lösung entstand. Diese wurde auf 0 °C gekühlt und mit gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung (15 mL) versetzt. Die Mischung wurde in Wasser (30 mL) gegeben und mit

MTBE (3 x 50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (25 mL) gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 15:1) wurde Alkohol **190** (1.35 g, 2.89 mmol, 95%) als Diastereomeregemisch mit einem Verhältnis von *d.r.* = 4:1 als blassgelbes Öl erhalten. Die Trennung der Diastereomere für analytische Zwecke gelang durch präparative HPLC (Nucleosil 50-5, Hexan, EtOAc, 24:1). Die Zuordnung der Stereochemie wurde an Hand der chemischen Verschiebung der 4-Methylgruppen im ¹³C-NMR vorgenommen.^[125]

Analytische Daten für all-*syn*-**190**: $[\alpha]_D^{23}$ -3.4 (*c* 1.21, CHCl₃); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 6.10 (dd, *J* = 15.1, 10.4 Hz, 1 H), 6.02 (dd, *J* = 15.4, 10.4 Hz, 1 H), 5.67 (ddt, *J* = 14.6, 1.4, 7.0 Hz, H), 5.61 (dd, *J* = 15.1, 7.5 Hz, 1 H), 4.49 (dpt, *J* = 4.7, 2.1 Hz, 1 H), 4.34 (dd, *J* = 7.5, 4.6 Hz, 1 H), 3.80 (psext, *J* = 6.0 Hz, 1 H), 2.65 (dd, *J* = 5.1, 1.9 Hz, 1 H), 2.46 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 2.22-2.04 (m, 2 H), 1.83 (ptq, *J* = 4.6, 7.0 Hz, 1 H), 1.58-1.43 (m, 2 H), 1.13 (d, *J* = 6.0 Hz, 3 H), 1.07 (d, *J* = 6.9 Hz, 3 H), 0.89 (s, 18 H), 0.07 (s, 3 H), 0.05 (s, 3 H), 0.04 (s, 3 H), 0.18 (s, 3 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 135.2, 132.0,^[*] 131.4,^[*] 129.4, 129.3, 84.3, 76.3,^[*] 73.4, 68.0,^[*] 65.1, 45.7,^[*] 39.1,^[*] 28.9, 25.9, 25.8, 23.8,^[*] 18.1,^[*] 9.3,^[*] -3.9, -4.3,^[*] -4.7, -4.9; MS (EI) *m/z* (%) 466 (0.4) [(M)⁺], 409 (2) [M-C₄H₉)⁺], 407 (3), 383 (3) [(M-C₅H₇O)⁺], 251 (11), 211 (11), 159 (38), 115 (12), 76 (100); HRMS *m/z* 466.3282 [(M)⁺]; berechnet für C₂₆H₅₀O₃Si₂: 466.3299].

Analytische Daten für *syn,anti*-**190**: $[\alpha]_D^{23}$ +19.9 (*c* 1.45, CHCl₃); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 6.13 (dd, *J* = 15.1, 10.3 Hz, 1 H), 6.03 (dd, *J* = 15.0, 10.3 Hz, 1 H), 5.69 (ddt, *J* = 15.0, 2.1, 6.9 Hz, 1 H), 5.56 (dd, *J* = 15.2, 7.1 Hz, 1 H), 4.46 (dd, *J* = 7.1, 3.3 Hz, 1 H), 4.33 (ddd, *J* = 8.3, 3.9, 2.2 Hz, 1 H), 3.86 (dd, *J* = 3.9, 1.6 Hz, 1 H), 3.83-3.76 (m, 1 H), 2.45 (d, *J* = 2.1 Hz, H), 2.22-2.04 (m, 2 H), 1.94 (ddq, *J* = 8.0, 3.5, 7.1 Hz, 1 H), 1.58-1.43 (m, 2 H), 1.13 (d, *J* = 6.0 Hz, 3 H), 0.97 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 0.90 (s, 9 H), 0.89 (s, 9 H), 0.09 (s, 3 H), 0.05 (s, 6 H),^[*] 0.04 (s, 3 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 135.4, 132.2,^[*] 129.6, 129.5, 129.3,^[*] 84.4, 76.1, 73.1, 68.0,^[*] 65.4, 44.9, 39.1,^[*] 28.9, 23.8,^[*] 18.1, 18.0, 12.0, -4.2, -4.3,^[*] -4.7, -5.0.

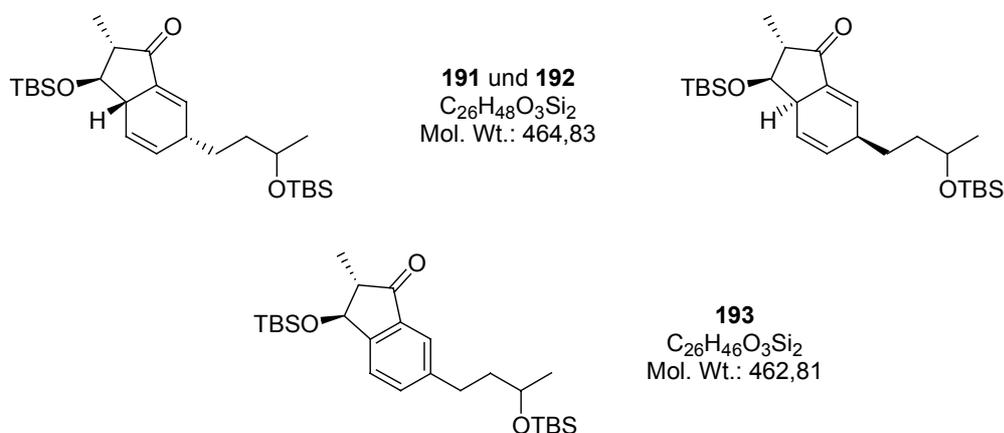
Darstellung von 5,12-Bis-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)-4-methyltrideca-6,8-dien-1-in-3-on.*



186
 $C_{26}H_{48}O_3Si_2$
 Mol. Wt.: 464,83

Zu einer Lösung der diastereomeren Alkohole **190** (1.31 g, 2.81 mmol) in Methylenchlorid (50 mL) wurde bei 0 °C das Dess-Martin-Periodinan (1.78 g, 4.20 mmol) gegeben. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 4 h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch wieder auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von Natriumthiosulfat Pentahydrat (5 g) in gesättigter wässriger Natriumhydrogen-carbonatlösung (50 mL) langsam zugegeben. Die resultierende Suspension wurde bei Raumtemperatur für 2 h stark gerührt, bis sich zwei klare Phasen bildeten. Die wässrige Phase wurde mit Methylenchlorid (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 30:1) wurde das Keton **186** (1.29 g, 2.78 mmol, 99%) als farbloses Öl erhalten: $[\alpha]_D^{22} +26.9$ (c 2.47, $CHCl_3$); 1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 6.14 (dd, $J = 15.2, 10.4$ Hz, 1 H), 6.00 (dd, $J = 15.1, 10.4$ Hz, 1 H), 5.68 (ddt, $J = 15.0, 1.3, 6.9$ Hz, 1 H), 5.52 (dd, $J = 15.2, 6.9$ Hz, 1 H), 4.70 (dd, $J = 6.9, 4.5$ Hz, 1 H), 3.79 (dpsext, $J = 1.1, 6.0$ Hz, 1 H), 3.24 (s, 1 H), 2.65 (dq, $J = 6.9, 4.5$ Hz, 1 H), 2.21-2.03 (m, 2 H), 1.57-1.43 (m, 2 H), 1.17 (d, $J = 6.9$ Hz, 3 H), 1.23 (d, $J = 6.0$ Hz, 3 H), 0.89 (s, 9 H), 0.86 (s, 9 H), 0.04 (s, 6 H), ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 189.0, 135.4, 131.6, $^{[*]}$ 131.3, $^{[*]}$ 129.3, 129.2, 81.4, 79.2, 73.6, 68.0, $^{[*]}$ 55.4, 39.1, 28.9, $^{[*]}$ 25.9, 25.8, 23.8, $^{[*]}$ 18.1, 9.7, -4.1, -4.3, $^{[*]}$ -4.7, -5.0; MS (EI) m/z (%) 464 (0.2) $[(M)^+]$, 450 (0.6) $[(M-CH_3)^+]$, 407 (18) $[(M-C_4H_9)^+]$, 383 (6) $[(M-C_5H_5O)^+]$, 325 (5), 275 (34), 251 (41), 159 (22), 119 (15), 75 (62), 73 (100); HRMS m/z 449.2921 $[(M-CH_3)^+]$; berechnet für $C_{25}H_{45}O_3Si_2$: 449.2907], 407.2453 $[(M-C_4H_9)^+]$; berechnet für $C_{22}H_{39}O_3Si_2$: 407.2434].

Darstellung von 3-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-6-[3-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)-butyl]-2-methyl-2,3,3a,6-tetrahydroinden-1-on.*



Keton **186** (930 mg, 2.15 mmol) wurde in mit Argon entgastem Toluol (50 mL) gelöst und die Lösung für 12 h auf 70 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 80:1). Erhalten wurden die Cycloadditionsprodukte **191** (780 mg, 1.68 mmol, 78%) und **192** (47 mg, 0.10 mmol, 5%) als farblose Öle. Unter dem Einfluss von Luftsauerstoff und nach längerer Lagerzeit (mehrere Wochen) bildete sich aus diesen teilweise das aromatische Produkt **193**, welches von **191** durch präparative HPLC getrennt werden konnte.^[a]

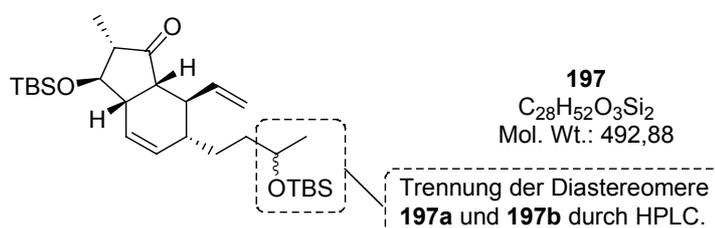
Analytische Daten für **191**: $[\alpha]_D^{23} +52.5$ (*c* 1.76, $CHCl_3$); 1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 6.60-6.57 (m, 1 H), 6.04 (dq, *J* = 9.9, 2.2 Hz, 1 H), 5.64 (dpqui, *J* = 9.8, 2.0 Hz, 1 H), 3.78 (psext, *J* = 5.7 Hz, 1 H), 3.42 (t, *J* = 9.1 Hz, 1 H), 3.00 (ddq, *J* = 12.1, 9.1, 2.8 Hz, 1 H), 2.94-2.86 (m, 1 H), 2.35 (dq, *J* = 9.1, 6.9 Hz, 1 H), 1.70-1.60 (m, 1 H), 1.57-1.35 (m, 3 H), 1.16 (d, *J* = 6.9 Hz, 3 H), 1.12 (d, *J* = 6.0 Hz, 3 H), 0.94 (s, 9 H), 0.88 (s, 9 H),^[*] 0.14 (s, 3 H), 0.11 (s, 3 H), 0.05-0.03 (s, 6 H);^[**] ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 202.9,^[*] 137.0,^[*] 134.1,^[*] 129.7,^[*] 125.1,^[*] 80.5, 68.5, 68.4, 53.1, 45.7, 36.7, 36.6, 36.4,^[*] 30.8,^[*] 25.9, 25.8, 23.8,^[*] 18.1,^[*] 18.0, 11.6,^[*] -4.0, -4.1, -4.3,^[*] -4.7; MS (EI) *m/z* (%) 464 (0.9) [(M)⁺], 450 (2) [(M-CH₃)⁺], 407 (45) [(M-C₄H₉)⁺], 275 (51), 233 (18), 161 (24), 118 (28), 105 (88), 75 (100); HRMS *m/z* 464.3162 [(M)⁺; berechnet für $C_{26}H_{48}O_3Si_2$: 464.3142].

^a **193** weist einen sehr ähnlichen *R_F*-Wert auf wie **191** und konnte von diesem auf dem Dünnschichtchromatogramm nicht unterschieden werden. Allerdings ist **193** wesentlich stärker UV-aktiv als **191**.

Analytische Daten für **192**: $[\alpha]_D^{23}$ -57.0 (*c* 1.57, CHCl₃); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 6.60 (pqui, *J* = 2.3 Hz, 1 H), 5.78 (dt, *J* = 9.9, 2.5 Hz, 1 H), 5.66-5.61 (m, 1 H), 4.17 (d, *J* = 4.1 Hz, 1 H), 3.80-3.73 (m, 1 H), 2.98-2.90 (m, 1 H), 2.29 (q, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 1.77-1.67 (m, 1 H), 1.57-1.47 (m, 1 H), 1.47-1.30 (m, 2 H), 1.13 (d, *J* = 8.0 Hz, 3 H), 1.10 (dd, *J* = 6.0, 2.6 Hz, 3 H), 0.87 (s, 9 H),^[*] 0.79 (s, 9 H),^[*] 0.03 (s, 9 H),^[***] 0.02 (s, 3 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 207.3, 136.4, 136.3, 134.8, 134.7, 130.0,^[*] 124.8,^[*] 75.7, 68.6,^[*] 53.5,^[*] 42.3, 36.6, 36.5, 36.1,^[*] 30.8,^[*] 25.9,^[*] 25.7,^[*] 23.9,^[*] 18.1,^[*] 18.0, 14.2, -4.3, -4.4, -4.6,^[*] -4.7,^[*] -4.8, -4.9.

Analytische Daten für **193**: $[\alpha]_D^{23}$ +47.7 (*c* 3.39, CHCl₃); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 7.55 (s, 1 H), 4.49-4.47 (m, 2 H), 4.87 (d, *J* = 3.8 Hz, 1 H), 3.85 (dpsext, *J* = 1.4, 6.0 Hz, 1 H), 2.79 (ddd, *J* = 13.8, 10.3, 6.1 Hz, 1 H), 2.66 (ddd, *J* = 13.7, 10.4, 6.3 Hz, 1 H), 2.59 (dq, *J* = 3.7, 7.4 Hz, 1 H), 1.79-1.67 (m, 2 H), 1.36 (d, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.17 (d, *J* = 6.0 Hz, 3 H), 0.96 (s, 9 H), 0.90 (s, 9 H), 0.25 (s, 3 H), 0.20 (s, 3 H), 0.06 (s, 6 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 205.0, 152.1, 144.1,^[*] 135.9, 135.7,^[*] 125.4,^[*] 122.4,^[*] 77.4, 68.1,^[*] 53.7, 41.5,^[*] 31.9,^[*] 26.0, 25.9, 23.8, 18.2,^[*] 13.2,^[*] -4.0, -4.2,^[*] -4.6; MS (EI) *m/z* (%) 462 (0.2) [(M)⁺], 461 (0.5) [(M-H)⁺], 447 (3) [(M-CH₃)⁺], 405 (100) [(M-C₄H₉)⁺]; HRMS *m/z* 461.2916 [(M-H)⁺; berechnet für C₂₆H₄₅O₃Si₂: 461.2901], 447.2762 [(M-CH₃)⁺; berechnet für C₂₅H₄₃O₃Si₂: 447.2751].

Darstellung von 3-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-6-[3-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)-butyl]-2-methyl-7-vinyl-2,3,3a,6,7,7a-hexahydroinden-1-on.*



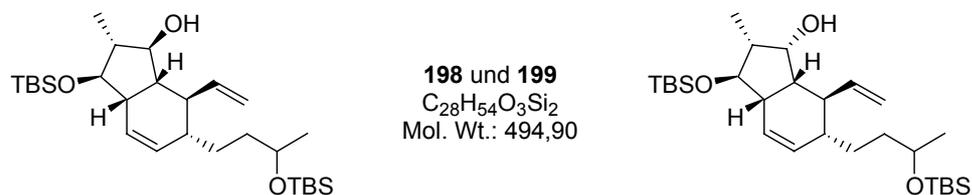
Zu einer Lösung von Vinylmagnesiumbromid (1 M in THF, 2.90 mmol, 2.90 mL) in THF (25 mL) wurde bei -78 °C eine Lösung von Kupfer(I)bromid Dimethylsulfidkomplex (153 mg, 0.74 mmol) in Dimethylsulfid (1.7 mL) tropfenweise zugegeben. Nach 30 min wurde eine Lösung des Enons **191** (672 mg, 1.45 mmol) in THF (5 mL) zugegeben und das Gemisch für weitere 4 h gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C erwärmt und eine Mischung (10 mL, pH = 8) aus gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung

und wässriger Natriumhydroxidlösung (4 N) zugegeben. Anschließend wurde wässrige Na₄EDTA-Lösung (1 M, 10 mL) zugegeben und die Suspension wurde für 12 h an der Luft gerührt. Die wässrige Phase wurde mit MTBE (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 30:1) wurde **197** (600 mg, 1.22 mmol, 84%) als farbloses Öl erhalten. Durch präparative HPLC (Nucleosil 50-5, Hexan-EtOAc, 66:1) konnten zwei diastereomerenreine Fraktionen (**197a** und **197b** im Verhältnis *d.r.* = 1:1) erhalten werden. Die Zuordnung der Stereochemie wurde nicht vorgenommen.

Analytische Daten für **197a**: $[\alpha]_D^{23}$ -7.4 (*c* 0.83, CHCl₃); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 5.90 (ddd, *J* = 10.1, 4.1, 2.3 Hz, 1 H), 5.72 (dt, *J* = 10.1, 2.1 Hz, 1 H), 5.60 (ddd, *J* = 17.1, 10.2, 8.6, Hz, 1 H), 5.10 (dd, *J* = 10.2, 1.6 Hz, 1 H), 4.89 (dd, *J* = 17.1, 1.6 Hz, 1 H), 3.75 (psext, *J* = 5.6 Hz, 1 H), 3.71 (t, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 2.59 (dtt, *J* = 4.0, 8.0, 2.0 Hz, 2 H), 2.45 (ddd, *J* = 10.0, 8.1, 1.9 Hz, 1 H), 2.18 (dpqui, *J* = 1.9, 7.4 Hz, 1 H), 1.54-1.45 (m, 2 H), 1.36-1.28 (m, 2 H), 1.12 (d, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 1.11 (d, *J* = 5.8 Hz, 3 H), 0.91 (s, 9 H), 0.87 (s, 9 H), 0.10 (s, 3 H), 0.08 (s, 3 H), 0.03 (s, 6 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 216.5, 139.7, 131.3, 125.9, 116.3, 82.0, 68.8, 52.9, 51.0, 43.9, 41.9, 38.9, 25.8, 28.5, 23.8, 18.1, 18.0, 13.4, -4.2, -4.3, -4.4, -4.7; MS (EI) *m/z* (%) 492 (4) [(M)⁺], 477 (2) [(M-CH₃)⁺], 435 (34) [(M-C₄H₉)⁺], 345 (6), 302 (100), 261 (15), 185 (10), 145 (10), 115 (23), 75 (80); HRMS *m/z* 492.3462 [(M)⁺; berechnet für C₂₈H₅₂O₃Si₂: 492.3455].

Analytische Daten für **197b**: $[\alpha]_D^{23}$ -21.6 (*c* 1.52, CHCl₃); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 5.92 (ddd, *J* = 10.1, 4.2, 2.2 Hz, 1 H), 5.72 (dt, *J* = 10.2, 1.9 Hz, 1 H), 5.59 (ddd, *J* = 17.1, 10.3, 8.6 Hz, 1 H), 5.11 (dd, *J* = 10.2, 1.6 Hz, 1 H), 4.88 (dd, *J* = 17.1, 1.6 Hz, 1 H), 3.72 (psext, *J* = 6.0 Hz, 1 H), 3.70 (t, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 2.58 (dtt, *J* = 4.0, 8.1, 2.0 Hz, 1 H), 2.44 (tt, *J* = 8.1, 2.1 Hz, 1 H), 2.18 (ddq, *J* = 8.1, 2.0, 7.3 Hz, 1 H), 1.97-1.87 (m, 2 H), 1.64 (ddt, *J* = 13.0, 12.0, 4.1 Hz, 1 H), 1.45 (ddd, *J* = 17.8, 12.8, 5.0 Hz, 1 H), 1.34 (dddd, *J* = 17.9, 11.5, 6.5, 4.8 Hz, 1 H), 1.18-1.09 (m, 7 H), 0.91 (s, 9 H), 0.88 (s, 9 H), 0.10 (s, 3 H), 0.08 (s, 3 H), 0.04 (s, 3 H), 0.03 (s, 3 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 216.3, 139.6, 131.3, 126.0, 116.4, 82.1, 68.8, 52.9, 51.1, 44.0, 42.1, 38.9, 35.9, 28.7, 25.9, 25.8, 23.7, 18.1, 18.0, 13.3, -4.2, ^[*]-4.4, -4.7.

Darstellung von 3-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-6-[3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-butyl]-2-methyl-7-vinyl-2,3,3a,6,7,7a-hexahydro-1*H*-inden-1-ol.*



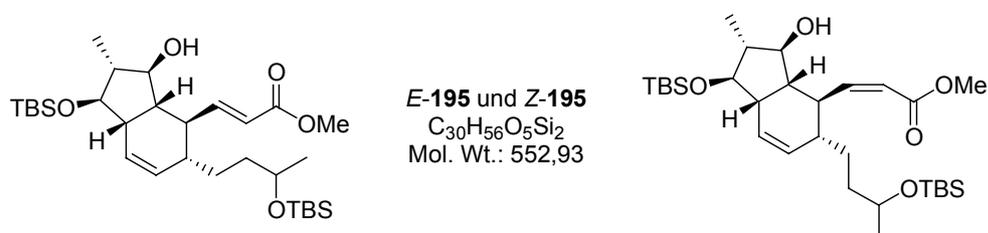
Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (39 mg, 1.02 mmol) in THF (15 mL) wurde bei -100 °C eine Lösung des Ketons **197** (484 mg, 0.98 mmol) in THF (10 mL) tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei gleicher Temperatur für 30 min gerührt. Dann wurde Aceton (1 mL) zugegeben und die Mischung wurde auf 0 °C erwärmt. Anschließend wurde eine gesättigte wässrige Lösung von Rochelle Salz (20 mL) zugegeben und das Gemisch bei Raumtemperatur für 1 h stark gerührt. Die wässrige Phase wurde mit MTBE (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 10:1) wurden Alkohol **198** (446 mg, 0.90 mmol, 92%) sowie das Epimer **199** (19 mg, 0.04 mmol, 4%) als farblose Öle erhalten.

Analytische Daten für **198**: $[\alpha]_D^{22} +3.8$ (*c* 0.28, CHCl₃); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 5.80 (dq, *J* = 10.0, 3.0 Hz, 1 H), 5.64 (dq, *J* = 10.1, 2.0 Hz, 1 H), 5.57 (dt, *J* = 17.1, 9.6 Hz, 1 H), 5.15 (dd, *J* = 10.2, 2.0 Hz, 1 H), 5.09 (dd, *J* = 17.2, 1.9 Hz, 1 H), 3.78-3.68 (m, 1 H), 3.38 (d, *J* = 7.1 Hz, 1 H), 3.21 (dt, *J* = 2.5, 9.6 Hz, 1 H), 2.50 (tq, *J* = 10.0, 3.0 Hz, 1 H), 1.88-1.74 (m, 4 H), 1.70-1.43 (m, 3 H), 1.35-1.22 (m, 2 H), 1.11 (d, *J* = 6.0 Hz, 3 H), 1.07 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H),^[*] 0.91 (s, 9 H), 0.88 (s, 9 H),^[*] 0.06 (s, 6 H), 0.04-0.03 (s, 6 H),^[***] ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 141.6,^[*] 130.9, 130.8, 127.4, 127.3, 116.9,^[*] 81.5,^[*] 81.4, 69.0,^[*] 49.7, 49.0,^[*] 47.1,^[*] 45.2, 38.7, 38.6, 35.7, 35.5, 28.6, 28.3, 25.9,^[**] 23.8,^[*] 18.1,^[*] 18.0, 15.5,^[*] -3.9,^[*] -4.4,^[*] -4.7,^[*] MS (EI) *m/z* (%) 494 (0.2) [(M)⁺], 479 (1) [(M-CH₃)⁺], 437 (7) [(M-C₄H₉)⁺], 346 (9), 305 (50), 263 (14), 171 (33), 131 (24), 75 (100); HRMS *m/z* 494.3636 [(M)⁺; berechnet für C₂₈H₅₄O₃Si₂: 494.3612].

Analytische Daten für **199**: $[\alpha]_D^{22} -2.6$ (*c* 0.52, CHCl₃); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 5.86 (dd, *J* = 9.9, 1.1 Hz, 1 H), 5.70-5.61 (m, 2 H), 5.15-5.10 (m, 2 H), 4.07 (dt, *J* = 4.5,

4.0 Hz, 1 H), 3.78-3.68 (m, 1 H), 3.64 (t, $J = 9.9$ Hz, 1 H), 2.33-2.23 (m, 2 H), 2.04 (dq, $J = 3.2, 10.1$ Hz, 1 H), 1.84-1.74 (m, 2 H), 1.71 (t, $J = 3.6$ Hz, 1 H), 1.61-1.49 (m, 2 H), 1.36-1.22 (m, 2 H), 1.11 (dd, $J = 6.2, 1.6$ Hz, 3 H), 1.04 (d, $J =$ Hz, H), 0.91 (s, 9 H), 0.88 (s, 9 H),^[*] 0.09 (s, 3 H), 0.08 (s, 3 H), 0.03 (s, 6 H);^[***] ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 143.5, 143.4, 131.5, 131.4, 128.5,^[*] 116.2, 81.3, 73.6, 69.0, 68.9, 46.7, 46.0, 45.9, 44.4, 44.3, 42.9, 42.8, 38.6, 38.5, 36.0, 35.8, 28.5, 28.1, 25.9, 23.9, 23.8, 18.1,^[*] 18.0, 11.5, -3.9, -4.0, -4.4, -4.7.^[*]

Darstellung von und 3-{1-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-5-[3-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)-butyl]-3-hydroxy-2-methyl-2,3,3a,4,5,7a-hexahydro-1*H*-inden-4-yl}-acrylsäuremethylester.*



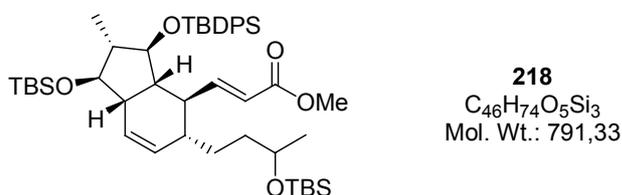
Zu einer Lösung des Alkens **198** (225 mg, 0.45 mmol) und Acrylsäuremethylester (0.16 mL, 1.80 mmol) in Methylenchlorid (20 mL) wurde Hoveyda-Katalysator **208** (28 mg, 45 μmol) gegeben und die Reaktionsmischung wurde 18 h unter Rückfluss erhitzt (Ölbadtemperatur: 50 °C). Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 8:1) gereinigt. Die Metatheseprodukte *E*-**195** (168 mg, 0.30 mmol, 67%) und *Z*-**195** (33 mg, 0.06 mmol, 13%) wurden als farblose Öle erhalten.

Analytische Daten für *E*-**195**: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} +24.9$ (c 1.10, CHCl_3); ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 6.76 (ddd, $J = 15.6, 10.1, 1.3$ Hz, 1 H), 5.88 (dd, $J = 15.6, 2.1$ Hz, 1 H), 5.82 (dq, $J = 10.1, 3.1$ Hz, 1 H), 5.64 (ddt, $J = 10.1, 3.3, 2.1$ Hz, 1 H), 0.76-0.66 (m, 4 H), 3.30 (dt, $J = 8.2, 3.2$ Hz, 1 H), 3.21 (dt, $J = 9.6, 2.7$ Hz, 1 H), 2.54 (tq, $J = 9.7, 3.0$ Hz, 1 H), 2.01-1.88 (m, 2 H), 1.82-1.64 (m, 3 H), 1.64-1.21 (m, 4 H), 1.10 (d, $J = 6.0$ Hz, 3 H), 1.06 (dd, $J = 6.6, 1.2$ Hz, 3 H), 0.90 (s, 9 H), 0.86 (s, 9 H), 0.06 (s, 6 H), 0.02 (s, 3 H),^[*] 0.01 (s, 3 H),^[*] ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 166.4,^[*] 151.4,^[*] 130.1,^[*] 127.5,^[*] 122.9, 122.8, 81.6, 81.5, 81.1, 68.8, 68.6, 51.5,^[*] 50.3, 50.2, 47.3, 47.0, 46.9, 45.0,^[*] 38.7, 38.6, 35.7, 35.4, 29.0, 28.6, 25.8, 23.9, 23.8, 18.1, 18.0, 15.5, -4.0,^[*] -4.4, -4.8;^[*] MS (EI) m/z (%) 552 (0.8)

$[(M)^+]$; 537 (4) $[(M-CH_3)^+]$; 495 (99) $[(M-C_4H_9)^+]$, 363 (50), 322 (17), 272 (24), 211 (23), 145 (23), 75 (100); HRMS m/z 537.3452 $[(M-CH_3)^+]$; berechnet für $C_{29}H_{53}O_5Si_2$: 537.3431].

Analytische Daten für *Z*-**195**: $[\alpha]_D^{23}$ -22.2 (*c* 1.51, $CHCl_3$); 1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 6.03-5.95 (m, 2 H), 5.82 (dt, $J = 10.1, 3.1$ Hz, 1 H), 5.65 (dpqui, $J = 10.1, 2.1$ Hz, 1 H), 3.75-3.65 (m, 4 H), 3.45 (pqui, $J = 4.3$ Hz, 1 H), 3.32 (dt, $J = 9.4, 2.5$ Hz, 1 H), 3.18 (dq, $J = 10.2, 5.9$ Hz, 1 H), 2.53 (tq, $J = 9.6, 3.0$ Hz, 1 H), 1.83 (ddt, $J = 10.7, 4.0, 2.0$ Hz, 2 H), 1.77-1.64 (m, 2 H), 1.64-1.37 (m, 2 H), 1.32-1.21 (m, 2 H), 1.08 (t, $J = 5.8$ Hz, 3 H), 1.06 (d, $J = 6.7$ Hz, 3 H), 0.90 (s, 9 H), 0.86 (s, 9 H), 0.07 (s, 6 H), 0.02 (s, 3 H), $^{[*]}$ 0.00 (s, 6 H), $^{[*]}$ ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 167.0, 166.9, 153.2, 153.1, 130.1, $^{[*]}$ 127.6, $^{[*]}$ 121.1, 121.0, 81.8, 80.8, $^{[*]}$ 68.9, 68.6, 51.1, $^{[*]}$ 50.6, $^{[*]}$ 47.8, $^{[*]}$ 45.0, $^{[*]}$ 41.8, 41.6, 39.5, 39.4, 36.2, 35.7, 29.2, 28.6, 25.9, $^{[*]}$ 24.0, 23.8, 18.1, $^{[*]}$ 18.0, 15.4, $^{[*]}$ -4.0, -4.4, $^{[*]}$ -4.7, -4.8.

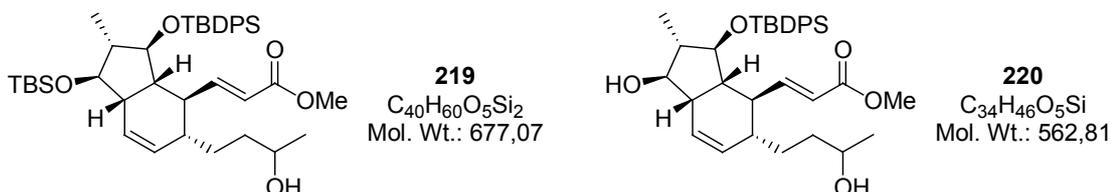
Darstellung von 3-[1-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-5-[3-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)-butyl]-3-(*tert*-butyldiphenylsilanyloxy)-2-methyl-2,3,3a,4,5,7a-hexahydro-1*H*-inden-4-yl]-acrylsäuremethylester.*



Zu einer Lösung des Alkohols *E*-**195** (138 mg, 0.25 mmol) in Methylenchlorid (10 mL) wurden sukzessive Ethyldiisoprylamin (0.36 mL, 2.00 mmol), TBDPS-Chlorid (0.26 mL, 1.00 mmol) und DMAP (61 mg, 0.50 mmol) gegeben. Die Mischung wurde für 8 d gerührt, dann wurde Wasser (10 mL) zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Methylenchlorid (3 x 10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit wässriger Natriumhydrogensulfatlösung (1 M, 10 mL), gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (10 mL) und gesättigter wässriger Natriumchloridlösung (10 ml) gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Nach Reinigung des Rohprodukts durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 30:1) wurde **218** (178 mg, 0.22 mmol, 90%) als farbloses Öl erhalten: $[\alpha]_D^{22}$ +19.2 (*c* 0.22, $CHCl_3$); 1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 7.66-7.58 (m, 4 H), 7.43-7.32 (m, 6 H), 6.48 (ddd, $J = 15.6,$

10.2, 3.4 Hz, 1 H), 5.86 (ddt, $J = 10.0, 4.5, 2.3$ Hz, 1 H), 5.61 (dd, $J = 15.6, 3.4$ Hz, 1 H), 5.58 (ddt, $J = 10.0, 5.4, 1.7$ Hz, 1 H), 3.73-3.62 (m, 4 H), 3.52 (dd, $J = 4.6, 1.0$ Hz, 1 H), 3.20 (dt, $J = 0.8, 8.8$ Hz, 1 H), 2.71 (tq, $J = 2.2, 9.8$ Hz, 1 H), 2.09 (dd, $J = 12.3, 8.2$ Hz, 1 H), 1.98-1.85 (m, 2 H), 1.65 (dq, $J = 12.1, 9.6$ Hz, 1 H), 1.54-1.16 (m, 2 H), 1.06 (d, $J = 6.0$ Hz, 3 H), 1.01 (s, 9 H), 0.89 (s, 9 H), 0.84 (s, 9 H),^[*] 0.63 (dd, $J = 7.2, 1.9$ Hz, 3 H), 0.01 (s, 6 H),^[**] -0.01 (s, 3 H),^[*] -0.03 (s, 3 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 166.0,^[*] 151.1,^[*] 136.0,^[*] 135.9, 134.4,^[*] 133.8, 129.5,^[*] 129.4,^[*] 127.9, 127.8, 127.4,^[*] 123.5,^[*] 85.0, 84.9, 81.9, 68.8, 68.6, 51.9, 51.3,^[*] 48.7, 45.5, 45.4, 44.6, 44.2, 39.3, 39.1, 35.5, 28.8, 28.4, 26.9, 25.8,^[*] 23.8,^[*] 19.2, 18.1, 18.0,^[**] 16.8, -4.1,^[***] -4.4,^[*] -4.8;^[*] MS (EI) m/z (%) 790 (0.2) [(M)⁺], 775 (2) [(M-CH₃)⁺], 734 (100) [(M-C₄H₉)⁺]; HRMS m/z 775.4633 [(M-CH₃)⁺; berechnet für C₄₅H₇₁O₅Si₃: 775.4609], 734.4235 [(M-C₄H₉)⁺; berechnet für C₄₂H₆₆O₅Si₃: 734.4218].

Darstellung von 3-[1-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-3-(*tert*-butyldiphenylsilanyloxy)-5-(3-hydroxybutyl)-2-methyl-2,3,3a,4,5,7a-hexahydro-1*H*-inden-4-yl]-acrylsäuremethylester.*



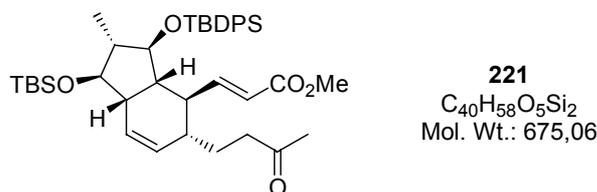
Zu einer Lösung des TBS-Ethers **218** (161 mg, 0.20 mmol) in einer Mischung aus Methylenchlorid (2 mL) und Methanol (1 mL) wurde bei 0 °C Kampfersulfonsäure (10 mg, 0.04 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 3 h gerührt. Dann wurde gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung (5 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit Methylenchlorid (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 3:1) wurden das Produkt der Monoentschützung **219** (95 mg, 0.14 mmol, 70%) sowie das zweifach entschützte Produkt **220** (25 mg, 0.04 mmol, 22%) als farblose Öle erhalten.

Analytische Daten für **219**: $[\alpha]_D^{22} +28.4$ (c 1.54, CHCl₃); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 7.64 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 2 H), 7.60 (dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 2 H), 7.43-7.39 (m, 2 H),

7.37-7.32 (m, 4 H), 6.49 (ddd, $J = 15.6, 10.1, 1.9$ Hz, 1 H), 5.87 (dpqui, $J = 9.9, 2.2$ Hz, 1 H), 5.62 (dd, $J = 15.7, 5.9$ Hz, 1 H), 5.59 (dd, $J = 9.8, 1.4$ Hz, 1 H), 3.74-3.61 (m, 4 H), 3.53 (dd, $J = 4.4, 1.1$ Hz, 1 H), 3.20 (t, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 2.71 (tq, $J = 9.8, 2.1$ Hz, 1 H), 2.10 (dd, $J = 11.7, 8.2$ Hz, 1 H), 1.99-1.93 (m, 1 H), 1.89 (dpqui, $J = 4.8, 7.5$ Hz, 1 H), 1.67 (q, $J = 10.8$ Hz, 1 H), 1.54-1.18 (m, 5 H), 1.14 (dd, $J = 8.2, 6.1$ Hz, 3 H), 1.01 (s, 9 H), 0.89 (s, 9 H), 0.63 (d, $J = 7.1$ Hz, 3 H), 0.01 (s, 3 H),^[*] -0.03 (s, 3 H);^[*] ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 166.1, 151.0, 136.0, 135.9, 134.5, 133.9, 129.5,^[*] 129.2, 129.1, 128.3, 128.2, 127.4, 123.5,^[*] 85.3, 82.1, 68.3, 68.2, 52.0, 51.3, 49.0, 45.6, 44.3, 44.2, 39.3, 39.2, 35.2,^[*] 28.8, 27.0, 25.9, 23.6, 23.4, 19.2, 18.0, 17.0, -4.0; MS (EI) m/z (%) 676 (0.1) $[(\text{M})^+]$, 661 (0.8) $[(\text{M}-\text{CH}_3)^+]$, 645(0.7) $[(\text{M}-\text{CH}_3\text{O})^+]$, 619 (96) $[(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+]$; HRMS m/z 661.3763 $[(\text{M}-\text{CH}_3)^+]$; berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{57}\text{O}_5\text{Si}_2$: 661.3745].

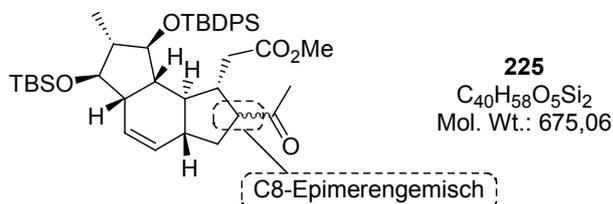
Analytische Daten für **220**: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} +12.4$ (c 1.02, CHCl_3); ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 7.63 (dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 2 H), 7.60 (dd, $J = 8.1, 1.4$ Hz, 2 H), 7.44-7.39 (m, 2 H), 7.38-7.33 (m, 4 H), 6.48 (ddd, $J = 15.6, 10.1, 2.7$ Hz, 1 H), 5.94 (dpqui, $J = 9.9, 2.1$ Hz, 1 H), 5.63 (dt, $J = 10.1, 1.8$ Hz, 1 H), 5.62 (dd, $J = 15.7, 6.6$ Hz, 1 H), 3.73-3.63 (m, 4 H), 3.58 (d, $J = 4.4$ Hz, 1 H), 3.23 (dt, $J = 4.1, 8.7$ Hz, 1 H), 2.69 (tq, $J = 9.8, 2.0$ Hz, 1 H), 2.16 (dd, $J = 12.1, 8.2$ Hz, 1 H), 2.01-1.93 (m, 1 H), 1.89 (dpqui, $J = 4.6, 7.2$ Hz, 1 H), 1.81-1.74 (m, 1 H), 1.66 (dt, $J = 11.6, 10.3$ Hz, 1 H), 1.55-1.16 (m, 5 H), 1.13 (dd, $J = 8.4, 6.0$ Hz, 3 H), 1.01 (s, 9 H), 0.69 (dd, $J = 7.1, 0.7$ Hz, 3 H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 166.0,^[*] 150.7, 136.0, 135.8, 134.2,^[*] 133.6,^[*] 129.8, 129.7, 129.6,^[*] 127.5,^[*] 127.4, 127.3, 123.7, 123.6, 84.7,^[*] 82.1,^[*] 68.3, 68.1, 52.1, 51.3, 49.0,^[*] 45.3, 44.4, 44.3, 39.0,^[*] 35.0,^[*] 28.6,^[*] 26.9, 23.6, 23.4, 19.1, 16.5; MS (EI) m/z (%) 547 (0.1) $[(\text{M}-\text{CH}_3)^+]$, 544 (0.5) $[(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^+]$, 531 (0.5) $[(\text{M}-\text{OCH}_3)^+]$, 505 (41) $[(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+]$; HRMS m/z 547.2863 $[(\text{M}-\text{CH}_3)^+]$; berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{O}_5\text{Si}$: 547.2880], 544.3024 $[(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^+]$; berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{Si}$: 544.3009].

Darstellung von 3-[1-(*tert*-Butyldimethylsilanyloxy)-3-(*tert*-butyldiphenylsilyloxy)-2-methyl-5-(3-oxobutyl)-2,3,3a,4,5,7a-hexahydro-1*H*-inden-4-yl]-acrylsäuremethylester.



Zu einer Lösung des Alkohols **219** (86 mg, 0.13 mmol) und *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (30 mg, 0.26 mmol) in Methylenchlorid (10 mL) wurde Molsieb 4Å (2 g) gegeben und die Mischung für 30 min gerührt. Dann wurde Tetrapropylammoniumper Ruthenat (1.1 mg, 3.1 µmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 12 h gerührt. Die Lösung wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und der Filterkuchen wurde mit EtOAc (100 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 5:1), um Ketoester **221** (82 mg, 0.12 mmol, 96%) als farbloses Öl zu erhalten: $[\alpha]_D^{23} +25.7$ (*c* 0.35, CHCl₃); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 7.64 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 2 H), 7.60 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 2 H), 7.43-7.39 (m, 2 H), 7.38-7.32 (m, 4 H), 6.48 (dd, *J* = 15.7, 10.0 Hz, 1 H), 5.90 (ddd, *J* = 10.0, 4.5, 2.6 Hz, 1 H), 5.63 (d, *J* = 15.7 Hz, 1 H), 5.52 (dt, *J* = 10.1, 1.8 Hz, 1 H), 3.68 (s, 3 H), 3.54 (dd, *J* = 4.6, 1.3 Hz, 1 H), 3.20 (dd, *J* = 9.3, 8.2 Hz, 1 H), 2.72 (tq, *J* = 9.7, 2.2 Hz, 1 H), 2.39 (ddd, *J* = 16.9, 10.6, 5.5 Hz, 1 H), 2.29 (ddd, *J* = 16.8, 10.2, 5.6 Hz, 1 H), 2.14-2.07 (m, 4 H), 2.00-1.93 (m, 1 H), 1.90 (dpqui, *J* = 4.6, 7.3 Hz, 1 H), 1.72 (dddd, *J* = 14.1, 10.2, 5.6, 3.9 Hz, 1 H), 1.64 (dt, *J* = 11.8, 10.1 Hz, 1 H), 1.33 (ddd, *J* = 13.8, 10.1, 8.5, 5.3 Hz, 1 H), 1.01 (s, 9 H), 0.89 (s, 9 H), 0.64 (d, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 0.01 (s, 3 H), -0.02 (s, 3 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 208.2, 165.9, 150.5, 136.0, 135.9, 134.3, 133.7, 129.5,^[*] 128.8, 128.3, 127.4, 123.7, 85.0, 81.8, 51.9, 51.3, 48.7, 45.4, 44.3, 39.9, 38.6, 29.8, 26.9, 26.4, 25.8, 19.1, 17.9, 16.8, -4.1,^[*] MS (EI) *m/z* (%) 674 (0.1) [(M)⁺], 659 (0.7) [(M-CH₃)⁺], 643 (0.8) [(M-OCH₃)⁺], 617 (100) [(M-C₄H₉)⁺]; HRMS *m/z* 659.3574 [(M-CH₃)⁺; berechnet für C₃₉H₅₅O₅Si₂: 659.3588], 643.3653 [(M-OCH₃)⁺; berechnet für C₃₉H₅₅O₄Si₂: 643.3639], 617.3132 [(M-C₄H₉)⁺; berechnet für C₃₆H₄₉O₅Si₂: 617.3118].

Darstellung von [2-Acetyl-6-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)-8-(*tert*-butyldiphenylsilanyloxy)-7-methyl-1,2,3,3a,5a,6,7,8,8a,8b-decahydro-as-indacen-1-yl]-essigsäuremethylester.



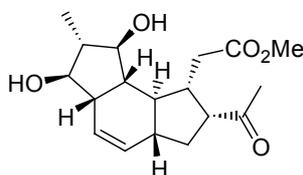
Zu einer Lösung des Ketoesters **221** (70 mg, 0.103 mmol) in (CH₂)₂Cl₂ (3 mL) wurde bei 0 °C Hexamethyldisilazan (32 µL, 0.153 mmol), gefolgt von TMSI (19 µL, 0.127 mmol) gegeben und die Mischung bei gleicher Temperatur für 30 min und anschließend für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung (5 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit Methylenechlorid (3 x 5 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung des Rückstands (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 20:1) wurde das Cyclobutan-Intermediat **235** (58 mg) als Diastereomerenmischung erhalten. Zu einer Lösung dieses Isomerenmischungen in THF (5 mL) wurde bei 0 °C TBAF (1 M in THF, 0.08 mL, 0.08 mmol) gegeben. Nach 10 min wurde gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung (5 mL) zugegeben und das so erhaltene Gemisch wurde mit EtOAc (3 x 5 mL) extrahiert. Die organischen Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstands (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 8:1) wurde (*8S*)-**225** zusammen mit dem Isomer (*8R*)-**225** als nicht trennbares Gemisch in variierendem Verhältnis erhalten (47 mg, 0.07 mmol, 68% über 2 Schritte).

Analytische Daten für (*8S*)-**225**: ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 7.73-7.67 (m, 4 H), 7.44-7.34 (m, 6 H), 5.77-5.66 (m, 2 H), 3.83 (dd, *J* = 5.4, 2.2 Hz, 1 H), 3.53 (s, 3 H), 3.20 (dd, *J* = 9.3, 8.0 Hz, 1 H), 2.82 (ddd, *J* = 11.1, 6.6, 1.9 Hz, 1 H), 2.67 (tq, *J* = 9.2, 2.5 Hz, 1 H), 2.46 (dd, *J* = 15.5, 3.6 Hz, 1 H), 2.33-2.22 (m, 2 H), 2.03 (dd, *J* = 15.6, 9.7 Hz, 1 H), 2.05-1.96 (m, 1 H), 1.84 (q, *J* = 6.6 Hz, 1 H), 1.79 (ddd, *J* = 12.4, 6.7, 2.0 Hz, 1 H), 1.48 (q, *J* = 12.2 Hz, 1 H), 1.05 (s, 9 H), 0.97 (q, *J* = 11.5 Hz, 1 H), 0.87 (s, 9 H), 0.70 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 0.00 (s, 3 H), -0.03 (s, 3 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 209.8, 172.7,

135.9,^[*] 134.7, 134.3, 129.6,^[*] 129.1, 128.4, 127.6, 127.5, 84.2, 82.4, 55.9, 51.5, 51.1, 50.7, 49.1, 48.4, 43.0, 41.2, 38.4, 32.3, 29.0, 27.0, 25.8, 19.2, 17.9, 16.9, -3.9, -4.0; MS (EI) m/z (%) 674 (0.2) [(M)⁺], 659 (1.0) [(M-CH₃)⁺], 643 (1.5) [(M-OCH₃)⁺], 617 (100) [(M-C₄H₉)⁺]; HRMS m/z 659.3578 [(M-CH₃)⁺; berechnet für C₃₉H₅₅O₅Si₂: 659.3588], 643.3647 [(M-OCH₃)⁺; berechnet für C₃₉H₅₅O₄Si₂: 643.3639], 617.3128 [(M-C₄H₉)⁺; berechnet für C₃₆H₄₉O₅Si₂: 617.3118].

Analytische Daten für (8*R*)-**225** (teilweise Auswertung): ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 3.62 (dd, $J = 4.8, 1.4$ Hz, 1 H), 3.59 (s, 3 H), 3.27 (dd, $J = 9.1, 7.8$ Hz, 1 H), 1.02 (s, 9 H), 0.88 (s, 9 H), 0.64 (d, $J = 7.1$ Hz, 3 H), -0.01 (s, 3 H), -0.05 (s, 3 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 173.2, 136.0, 135.9, 129.5, 128.8, 127.5, 86.6, 85.1, 56.0, 51.6, 51.4, 48.1, 46.6, 40.7, 37.0, 35.0, 29.1, 19.2, 17.9, 17.0, -4.0, -4.1.

Darstellung von [2-Acetyl-6-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-8-(*tert*-butyldiphenylsilyloxy)-7-methyl-1,2,3,3a,5a,6,7,8,8a,8b-decahydro-as-indacen-1-yl]-essigsäuremethylester.



237
C₁₈H₂₆O₅
Mol. Wt.: 322,40

Zu einer Lösung von bis-Silylether **225** (25 mg, 0.037 mmol) in THF (4 mL) wurde Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in THF, 0.15 mL, 0.15 mmol) gegeben und das Gemisch für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde gesättigte wässrige Ammoniumchloridlösung (10 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan, EtOAc, 3:1) wurde das Diol **237** als Hauptkomponente in einem Isomerengemisch (6:1) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten (9 mg, 0.028 mmol, 75%). Nach wenigen Tagen Lagerung bei Raumtemperatur in Deuteriochloroform war nur noch das Hauptisomer nachzuweisen: $[\alpha]_D^{23} +43.9$ (c 0.26, CHCl₃); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 5.84-5.77 (m, 2 H), 3.63 (s, 3 H), 3.32 (dd, $J = 9.3, 6.0$ Hz, 1 H), 3.22 (t, $J = 9.9$ Hz, 1 H), 3.02 (dd, $J = 15.2, 3.6$ Hz, 1 H), 2.96 (ddd, $J = 11.4, 6.8, 2.3$ Hz, 1 H), 2.61-2.54 (m, 1 H), 2.50 (ddt, $J = 6.7, 3.6, 10.0$ Hz, 1 H), 2.40 (dd, $J =$

15.1, 9.3 Hz, 1 H), 2.19 (s, 3 H), 2.11 (dt, $J = 6.0, 11.4$ Hz, 1 H), 2.07-1.99 (m, 1 H), 1.90 (ddd, $J = 12.5, 7.0, 2.3$ Hz, 1 H), 1.76 (tq, $J = 9.7, 6.4$ Hz, 1 H), 1.59 (dt, $J = 11.6, 12.5$ Hz, 1 H), 1.11 (d, $J = 6.5$ Hz, 3 H), 1.02 (q, $J = 11.0$ Hz, 1 H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 210.2, 173.7, 129.9, 128.2, 81.6, 80.2, 56.1, 52.3, 51.5, 50.0, 48.4, 46.7, 42.4, 41.6, 37.4, 32.4, 29.1, 14.3; MS (EI) m/z (%) 322 (2) $[(\text{M})^+]$, 304 (5) $[(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^+]$, 291 (2) $[(\text{M}-\text{OCH}_3)^+]$, 286 (5), 268 (6), 243 (6), 213 (9), 201 (12), 183 (14), 159 (20), 129 (19), 91 (21), 55 (15), 43 (100) $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})^+]$; HRMS m/z 304.1682 $[(\text{M}-\text{H}_2\text{O})^+]$; berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4$: 304.1675].