

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Angaben

Lösungsmittel und *Reagenzien* wurden vor Gebrauch gereinigt und falls angegeben entsprechend den Literaturangaben absolutiert¹²⁹. THF, Diethylether und Benzol wurden mit Natrium/Benzochinon, Dichlormethan mit Calciumhydrid getrocknet und direkt vor Gebrauch destilliert. N-Methylpyrrolidinon wurde für mehrere Stunden über Calciumhydrid erhitzt und im Vakuum destilliert. CuI wurde für mehrere Stunden im Hochvakuum bei 150 °C getrocknet. Paraformaldehyd wurde für mehrere Tage im Wasserstrahlvakuum über Phosphorpentaoxid getrocknet. Triphenylphosphin wurde aus Ethylacetat umkristallisiert.

Lösungsmittel für die Chromatographie wurden destilliert, Petrolether wurde in einem Siedebereich von 35-65 °C verwendet.

Zur *analytischen Dünnschichtchromatographie* (DC) wurden "Plastikfolien Kieselgel 60 F₂₅₄" der Firma Merck verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch Bestrahlen mit UV-Licht (254 nm) sowie durch Eintauchen in eines der folgenden Reagenzien und anschließende Wärmebehandlung (Heizplatte) bei 150 °C.

- eine Lösung von 20 g Ammoniummolybdat und 0.4 g Ce(SO₄)₂ in 400 ml 10%-iger Schwefelsäure
- eine Lösung von 12.5 g KMnO₄ und 62.5 g Na₂CO₃ in 1250 ml Wasser.

Durch Schrägstrich getrennte *R_f*-Werte kennzeichnen die *R_f*-Werte von Konformationsisomeren.

Präparative Flashchromatographie wurde mit Überdruck an Kieselgel 30-60 µm der Firma J. T. Baker, Deventer (Holland) durchgeführt.

Schmelzpunkte wurden mit einem Boetius-Heiztischmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert.

Massenspektren wurden mit einem AMD Intectra GmbH AMD 402 Spektrometer aufgenommen. Es wurden EI-Messungen durchgeführt. Die Massen der Fragmente sind in der Einheit *m/z* angegeben, gefolgt von den relativen Intensitäten in Prozent (Basispeak = 100%) und den zugehörigen Fragmentierungsmustern. Hochaufgelöste Massenspektren wurden mit einer Toleranz von ±3 ppm bestimmt.

IR-Spektren wurden mit einem Spectrum 1000 Spektrometer der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die Lage der charakteristischen Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] angegeben, die Bandenintensitäten sind qualitativ angegeben (s: stark, m: mittelstark, w: schwach, b: breit).

¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian Unity 500 Spektrometer mit 500 MHz, einem Varian Gemini 2000 Spektrometer mit 400 MHz, einem Bruker AM 400 Spektrometer mit 400 MHz oder einem Varian Gemini 200 Spektrometer mit 200 MHz aufgenommen. Als interner Standard dienten die Restprotonensignale der angegebenen Lösungsmittel {[D₁] Chloroform: 7.24, [D₆] Benzol: 7.2}. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm (δ -Skala). Die Kopplungskonstante ⁿJ (n = Anzahl der Bindungen) wird in Herz angegeben. Die Bezeichnung der Aufspaltungsmuster entspricht den üblichen Konventionen (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett, dd = Dublett von einem Dublett usw.). Durch Schrägstrich getrennte δ -Werte kennzeichnen Verschiebungen von auftretenden Konformationsisomeren eines Protons bzw. einer Gruppe von Protonen.

¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem Varian UNITY 500 Spektrometer mit 125 MHz, einem Varian Gemini 2000 Spektrometer mit 100 MHz oder einem Bruker AM 400

Spektrometer mit 100 MHz aufgenommen und sind ^1H -breitbandentkoppelt. Als interner Standard dienen die Lösungsmittel {[D₁] Chloroform: 77.0, [D₆] Benzol: 128.0}. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm (δ -Skala). Der Protonierungsgrad der Kohlenstoffatome wurde mit Hilfe der DEPT-Technik oder APT-Technik bestimmt. Es bedeuten: - CH₂-Gruppe, + CH- oder CH₃-Gruppe, × quateräres C-Atom. Durch Schrägstrich getrennte δ -Werte kennzeichnen Verschiebungen von auftretenden Konformationsisomeren eines Kohlenstoffatoms bzw. einer Gruppe von Kohlenstoffatomen.

Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der MLU Halle mit einem CHNS-932 Gerät der Firma Leco durchgeführt.

Der *Phosphatpuffer pH 7* besteht aus einer Lösung von 85 g KH₂PO₄ und 15.5 g NaOH in 1 l Wasser.

*Trimethylsilylacetylen*¹³⁰, *Chlordimethylether*¹³¹, *Pd(PPh₃)₄*¹³², *Pd₂(dba)₃•CHCl₃*¹³³, *Dess-Martin Periodinan*¹³⁴, *PPTS*¹³⁵, *tBuOOH* in CH₂Cl₂¹³⁶ und *HN₃* in Benzol¹³⁷ wurden entsprechend den Literaturvorschriften synthetisiert.

4.2 Beschreibung der Versuche

2-Bromo-1,4-dimethoxybenzol (2)

Das Arylbromid **2** wird durch eisenkatalysierte Bromierung von 1,4-Dimethoxybenzol nach einer Vorschrift von UNGNADE et al. synthetisiert⁴⁷. Durch Verwendung von abs. AcOH und Zutropfen des Broms in kleinen Portionen über einen Zeitraum von 2 Tagen läßt sich das Bromid **2** nach Destillation (70-80 °C, 0.07 mbar, Lit.: 140-144 °C, 16 Torr) in 75%-iger Ausbeute isolieren.

(2,5-Dimethoxyphenyl)tributylstannan (3)

Das Arylstannan **3** wird nach einer Vorschrift von BARTON et al. aus dem Arylbromid **2** durch Metallisieren mit *n*BuLi und Zutropfen von Tributylzinnchlorid synthetisiert⁴⁶. Es läßt sich nach Destillation (150-155 °C, 0.1 mbar, Lit.: 162-166 °C, 5 Torr) in 79%-iger Ausbeute isolieren.

(2,5-Dimethoxyphenyl)boronsäure (4)

Unter einer Argonatmosphäre wird in abs. THF (200 ml) das Arylbromid **2** (20.0 g, 92.1 mmol) gelöst und bei -78 °C langsam eine 1.6 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (69 ml, 110 mmol) zutropft. Nach 15 min wird Borsäuretrimethylester (28.7 g, 0.276 mol) zugegeben und für 3 ½ h gerührt, wobei langsam auf RT erwärmt wird. Es werden 100 ml einer 12%-igen Salzsäurelösung zugegeben und die Reaktionsmischung mit EE (300 ml) verdünnt. Die wäßrige Phase wird mit EE (2 × 75 ml) extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch Umkristallisieren aus PE/EE (6:1) gereinigt.

Ausbeute: 9.25 g (50.8 mmol, 55%), farbloser Feststoff, Schmp. 87-89 °C. - DC (PE/EE, 3:7): *R_f* = 0.64. - ^1H -NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 3.78 (s, 3 H, OCH₃), 3.85 (s, 3 H, OCH₃), 6.35 (s, 2 H, OH), 6.83 (d, 3J = 9.0 Hz, 1 H, Aryl-H), 6.96 (dd, 3J = 9.0 Hz, 4J = 3.2 Hz, 1 H, Aryl-H), 7.37 (d, 4J = 3.2 Hz, 1 H, Aryl-H). - ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 55.72, 56.08 (+, OCH₃), 111.28, 118.62, 120.70 (+, Aryl-CH), 153.86, 158.81 (×, Aryl-C). - MS (EI), *m/z* (%): 182 (100) [M⁺], 180 (24), 167 (85) [M⁺ - CH₃]. - C₈H₁₁BO₄ (182.0): Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet.

3-Isobutoxy-2-cyclohexen-1-on (6)

Der vinyloge Ester **6** wird nach einer Vorschrift von PANOUSE et al. aus 1,3-Cyclohexandion und Isobutanol unter Säure-Katalyse synthetisiert⁴⁹. Nach Destillation im

Vakuum (98-100 °C, 0.5 mbar, Lit.: 97 °C, 0.7 mbar) läßt sich der Ester **6** in 80%-iger Ausbeute isolieren.

(Methoxymethoxymethyl)tributylstannan (7)

Unter einer Stickstoffatmosphäre wird in abs. THF (125 ml) abs. Diisopropylamin (9.87 g, 97.5 mmol) gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf 0 °C gekühlt und eine 2.5 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (36 ml, 90 mmol) zugetropft. Es wird für 15 min gerührt und Tributylzinnhydrid (21.8 g, 75.0 mmol) zugegeben. Nach weiteren 20 min Rühren bei 0 °C wird Paraformaldehyd (2.70 g, 90.0 mmol) zur Lösung gegeben und für 2 ½ h bei RT gerührt. Die klare Lösung wird mit PE (400 ml) verdünnt und mit Wasser (200 ml) und ges. NaCl-Lösung (200 ml) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC (110 g Flash-Kieselgel, Gradient PE→PE/EE 6:1) gereinigt. Der Alkohol (unpolare Fraktion, DC PE/EE 6:1, *R_f* = 0.30) wird in abs. CH₂Cl₂ (150 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden N,N-Dimethylanilin (11.8 g, 97.5 mmol) und frisch destillierter Chlordimethylether¹³¹ (ca. 10 g, 150 mmol) zugegeben und für 45 min bei RT gerührt. Die Lösung wird mit PE (400 ml) verdünnt, mit 0.5 M Salzsäure (2 × 100 ml) und ges. NaHCO₃-Lösung (100 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Ausbeute: 18.5 g (50.5 mmol, 67%), farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Lit.⁵⁰.

3-Methoxymethoxymethyl-2-cyclohexen-1-on (8)

Unter einer Stickstoffatmosphäre wird das Stannan **7** (8.49 g, 23.2 mmol) in abs. THF gelöst und auf -80 °C gekühlt. Es wird langsam eine 2.5 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (8.9 ml, 22 mmol) zugetropft und das Gemisch für 5 min gerührt. Bei -70 °C wird der vinyloge Ester **6** (3.55 g, 21.1 mmol) tropfenweise zur Lösung gegeben und für weitere 24 h gerührt, wobei die Temperatur langsam auf RT erhöht wird. Die Lösung wird auf ges. NH₄Cl-Lösung (100 ml) gegeben, die wäßrige Phase mit EE (100 ml) extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit Wasser (100 ml), ges. NaCl- (100 ml) und ges. KF-Lösung (100 ml) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand (ca. 14 g) wird durch FC mit PE/EE (Gradient PE→PE/EE 1:1) gereinigt.

Ausbeute: 3.24 g (19.0 mmol, 90%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 1:2): *R_f* = 0.43. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.00-2.07 (m, 2 H, CH₂), 2.27-2.30 (m, 2 H, CH₂), 2.40-2.43 (m, 2 H, CH₂), 3.39 (s, 3 H, CH₃), 4.17 (s, 2 H, CH₂OMOM), 4.67 (s, 2 H, CH₂OMe), 6.13 (t, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H, Vinyl-H). - ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 22.38, 26.34, 37.71 (-, CH₂), 55.49 (+, CH₃), 68.86 (-, CH₂OMOM), 96.05 (-, CH₂OMe), 124.45 (+, Vinyl-CH), 160.90 (×, Vinyl-C), 199.44 (×, C=O). - MS (EI), *m/z* (%): 170 (2) [M⁺], 141 (38) [M⁺ - CHO], 125 (2) [M⁺ - CH₂OMe], 111 (22) [M⁺ - CHO - CH₂O], 110 (22) [M⁺ - CHO - OMe], 45 (100) [CH₂OMe⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3037 cm⁻¹ (w, Olefin), 2949, 2889, 2826 (s, CH₃, CH₂), 1674 (s, C=O), 1151, 1107, 1041, 1058 (s, Ether, Acetal). - HRMS (C₉H₁₄O₃): ber. 170.094, gef. 170.094.

2-Iodo-3-methoxymethoxymethyl-cyclohexen-1-on (9)

Unter einer Stickstoffatmosphäre wird das Enon **8** (6.00 g, 35.3 mmol) in einer Mischung aus abs. Pyridin (75 ml) und abs. CCl₄ (75 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wird eine Lösung von Iod (35.8 g, 141 mmol) in einer Mischung aus abs. Pyridin (90 ml) und abs. CCl₄ (90 ml) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und für 50 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit Diethylether (700 ml) verdünnt und mit Wasser (2 ×

250 ml) und 20%-iger Na₂S₂O₃-Lösung (2 × 250 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (7:1) gereinigt.

Ausbeute: 7.80 g (26.3 mmol, 75%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 5:1): $R_f = 0.23$. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.00-2.06 (m, 2 H, CH₂), 2.62-2.67 (m, 4 H, CH₂), 3.42 (s, 3 H, CH₃), 4.40 (s, 2 H, CH₂OMOM), 4.71 (s, 2 H, CH₂OMe). - ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 22.19, 30.07, 37.07 (-, CH₂), 55.72 (+, CH₃), 76.05 (-, CH₂OMOM), 96.60 (-, CH₂OMe), 104.95 (×, Vinyl-Cl), 165.47 (×, Vinyl-CCH₂OMOM), 191.80 (×, C=O). - MS (EI), m/z (%): 297 (2) [M + H⁺], 296 (15) [M⁺], 267 (20) [M⁺ - CHO], 264 (42) [M + H⁺ - OMe], 234 (40) [M + H⁺ - OCH₂OMe], 43 (100). - IR (Film): $\tilde{\nu} = 2948 \text{ cm}^{-1}$, 2887, 2824 (m, CH₃, CH₂), 1683 (s, C=O), 1148, 1109, 1061, 1041 (s, Ether, Acetal). - C₉H₁₃IO₃ (296.1): ber. C 36.51, H 4.43; gef. C 36.21, H 4.39.

2-(2,5-Dimethoxyphenyl)-3-methoxymethoxymethyl-2-cyclohexen-1-on (**10**)

Stille-Kupplung: Unter einer Argonatmosphäre werden das Iodoenon **9** (307 mg, 1.04 mmol), Pd₂(dba)₃•CHCl₃¹³³ (27 mg, 26 μmol), CuI (148 mg, 0.777 mmol) und Triphenylarsin (64 mg, 0.21 mmol) zu abs. NMP (3 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wird durch mehrmaliges vorsichtiges Evakuieren der Reaktionsapparatur (Hochvakuum) und Belüften mit Argon entgast und für 10 min gerührt. Das Stannan **3** (487 mg, 1.14 mmol) wird zugetropft und der Reaktionskolben in ein 65 °C warmes Ölbad getaucht. Die Reaktionsmischung wird für 23 h bei 65-70 °C gerührt, auf RT gekühlt und mit Diethylether (50 ml) verdünnt. Es wird mit Wasser (10 ml) und ges. NaCl-Lösung (10 ml) gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen mit EE (10 ml) zurückextrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (2:1) gereinigt. Ausbeute: 162 mg (0.535 mmol, 51%).

Suzuki-Kupplung: Unter einer Argonatmosphäre werden Triphenylarsin (3.81 g, 12.4 mmol) und Pd₂(dba)₃•CHCl₃¹³³ (1.61 g, 1.55 mmol) in abs. Dioxan (200 ml) gelöst. Eine Lösung des Iodoenons **9** (18.4 g, 62.2 mmol) in abs. Dioxan (50 ml) wird zur Lösung getropft und die Mischung für 10 min gerührt. Es werden die Boronsäure **4** (12.4 g, 68.4 mmol) und wäßrige Na₂CO₃-Lösung (2.0 M, 62 ml) zugegeben und der Reaktionskolben in ein 65 °C warmes Ölbad getaucht. Die Reaktionsmischung wird für 25 h bei 80 °C gerührt, auf RT gekühlt und Wasserstoffperoxidlösung (30%-ig, 10 ml) zugetropft. Nach 30 min wird die Reaktionslösung mit EE (750 ml) verdünnt und mit Wasser (2 × 150 ml) und ges. NaCl-Lösung (100 ml) gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit EE (100 ml) zurückextrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 4:1 → 1:1) gereinigt.

Ausbeute: 18.1 g (59.2 mmol, 95%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 2:1): $R_f = 0.19$. - ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.03-2.15 (m, 2 H, CH₂), 2.48-2.66 (m, 4 H, CH₂), 3.27 (s, 3 H, CH₂OCH₃), 3.64 (s, 3 H, Aryl-OCH₃), 3.72 (s, 3 H, Aryl-OCH₃), 3.96 (d, ²J = 13.0 Hz, 1 H, CH₂OMOM), 4.00 (d, ²J = 13.0 Hz, 1 H, CH₂OMOM), 4.52 (s, 2 H, CH₂OMe), 6.49-6.54 (m, 1 H, Aryl-H), 6.74-6.81 (m, 2 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.24, 27.36, 38.15 (-, CH₂), 55.33, 55.65, 56.31 (+, OCH₃), 68.34 (-, CH₂OMOM), 96.39 (-, CH₂OMe), 112.20, 113.96, 116.83 (+, Aryl-CH), 124.95, 134.92, 151.31, 153.33, 155.72 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 197.71 (×, C=O). - MS (EI), m/z (%): 307 (20) [M + H⁺],

306 (100) [M⁺], 261 (40) [M⁺ - CH₂OMe], 245 (23) [M⁺ - OCH₂OMe]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1666 cm⁻¹ (s, C=O). - C₁₇H₂₂O₅ (306.4): ber. C 66.64, H 7.24; gef. C 66.71, H 7.25.

2-(2,5-Dimethoxyphenyl)-3-hydroxymethyl-2-cyclohexen-1-on (11)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Acetal **10** (17.9 g, 58.3 mmol) in abs. Acetonitril (500 ml) gelöst. Es wird Wasser (25 ml) und LiBF₄ (38.3 g, 0.408 mol) zugegeben, für 8 h bei 70 °C gerührt, auf RT gekühlt und mit EE (500 ml) verdünnt. Es wird mit Wasser (200 ml) gewaschen, die wäßrige Phase mit EE (4 × 150 ml) zurückextrahiert, die vereinigten org. Phasen mit ges. NaCl-Lösung (150 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird mit CH₂Cl₂ aufgenommen, heiß filtriert und der Niederschlag intensiv mit CH₂Cl₂ gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter verm. Druck entfernt und der Rückstand durch FC mit PE/EE (Gradient 1:1→1:2) gereinigt.

Ausbeute: 10.4 g (39.8 mmol, 68%), farbloser Feststoff, Schmp. 140-142 °C. - DC (PE/EE, 1:1): R_f = 0.18. - ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.03-2.15 (m, 3 H, CH₂, OH), 2.48-2.59 (m, 3 H, CH₂), 2.71-2.77 (m, 1 H, CH₂), 3.66 (s, 3 H, OCH₃), 3.72 (s, 3 H, OCH₃), 3.91 (dd, 1 H, ²J = 12.7 Hz, ³J = 7.8 Hz, CH₂OH), 4.04 (dd, 1 H, ²J = 12.7 Hz, ³J = 3.4 Hz, CH₂OH), 6.49 (d, 1 H, ⁴J = 3.2 Hz, Aryl-H), 6.80 (dd, 1 H, ³J = 9.0 Hz, ⁴J = 3.2 Hz, Aryl-H), 6.84 (d, 1 H, ³J = 9.0 Hz, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.29, 27.75, 38.16 (-, CH₂), 55.64, 56.87 (+, OCH₃), 64.33 (-, CH₂OH), 113.12, 114.02, 117.09 (+, Aryl-CH), 125.10, 133.64 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 150.99, 153.68 (×, Aryl-COMe), 158.07 (×, Vinyl-CCH₂OH), 198.19 (×, C=O). - MS (EI), m/z (%): 262 (100) [M⁺], 233 (48) [M⁺ - CHO], 216 (6), 201 (12). - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3334 cm⁻¹ (s, OH), 2956, 2837 (s, CH₃, CH₂), 1651 (s, C=O), 1223, 1049 (s, Ether, Alkohol). - C₁₅H₁₈O₄ (262.3): ber. C 68.68, H 6.92; gef. C 68.51, H 6.88.

3-(tert-Butyldimethylsilyloxymethyl)-2-(2,5-dimethoxyphenyl)-cyclohexen-1-on (13)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Alkohol **11** (10.4 g, 39.6 mmol) in abs. DMF (175 ml) gelöst. Es wird auf 0 °C gekühlt und Imidazol (6.75 g, 99.1 mmol) zugegeben. Nach 10 min wird TBSCl zugegeben und für 45 min bei 0 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit EE (500 ml) verdünnt, mit Wasser (2 × 75 ml) gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen mit EE (2 × 75 ml) zurückextrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 8:1→4:1) gereinigt.

Ausbeute: 14.0 g (37.2 mmol, 94%), farbloser Feststoff, Schmp. 65-67 °C. - DC (PE/EE, 6:1): R_f = 0.23. - ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = -0.07, -0.06 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.84 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 2.01-2.14 (m, 2 H, CH₂), 2.46-2.66 (m, 4 H, CH₂), 3.64 (s, 3 H, OCH₃), 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 4.06 (d, 1 H, ²J = 14.0 Hz, CH₂OTBS), 4.10 (d, 1 H, ²J = 14.0 Hz, CH₂OTBS), 6.48-6.49 (m, 1 H, Aryl-H), 6.80-6.82 (m, 2 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = -5.51 [+ , Si(CH₃)₂], 18.22 (×, SiCMe₃), 22.67 (-, CH₂), 25.80 [+ , SiC(CH₃)₃], 26.67, 38.20 (-, CH₂), 55.72, 56.25 (+, OCH₃), 63.84 (-, CH₂OTBS), 112.21, 114.01, 116.85 (+, Aryl-CH), 125.07, 132.86 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 151.31, 153.36 (×, Aryl-COMe), 159.20 (×, Vinyl-CCH₂OTBS), 197.81 (×, C=O). - MS (EI), m/z (%): 376 (35) [M⁺], 361 (3) [M⁺ - CH₃], 346 (1) [M⁺ - 2 CH₃], 319 (73) [M⁺ - C₄H₉], 304 (100)

[M⁺ - C₄H₉ - CH₃]. - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2929 cm⁻¹, 2854 (s, CH₃, CH₂), 1683 (s, C=O), 1219, 1042 (s, Ether). - C₂₁H₃₂O₄Si (376.6): ber. C 66.98, H 8.57; gef. C 66.73, H 8.88.

3-(tert-Butyldimethylsilyloxymethyl)-2-(2,5-dimethoxyphenyl)-1-(2-trimethylsilyl-1-ethinyl)-2-cyclohexen-1-ol (14)

Unter einer Argonatmosphäre wird Trimethylsilylacetylen¹³⁰ (4.13 g, 41.9 mmol) in abs. THF (100 ml) gelöst. Es wird auf -45 °C gekühlt, eine 1.6 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (25.1 ml, 40.1 mmol) zugetropft und für 1 h bei -45 °C gerührt. Anschließend wird auf -78 °C gekühlt und eine Lösung des Arylenons **13** (13.7 g, 36.5 mmol) in abs. THF (70 ml) langsam zur Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wird für 3 h bei -78 °C und für weitere 45 min bei 0 °C gerührt, anschließend auf Phosphatpuffer pH 7 (50 ml) gegeben und mit EE (500 ml) extrahiert. Die org. Phase wird mit ges. NaCl-Lösung (75 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 10:1→7:1) gereinigt.

Ausbeute: 17.2 g (36.2 mmol, 99%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 4:1): *R*_f = 0.55. - ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = -0.09, -0.10 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.01 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.81 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.77-1.82 (m, 1 H, CH₂), 1.92-2.10 (m, 3 H, CH₂), 2.31-2.44 (m, 2 H, CH₂), 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 3.74 (s, 3 H, OCH₃), 3.81 (d, ²*J* = 12.2 Hz, 1 H, CH₂OTBS), 3.85 (d, ²*J* = 12.2 Hz, 1 H, CH₂OTBS), 6.70 (d, ⁴*J* = 2.7 Hz, 1 H, Aryl-H), 6.76-6.86 (m, 2 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = -5.50, -5.46 [+ , Si(CH₃)₂], -0.16 [+ , Si(CH₃)₃], 18.16 (-, CH₂), 18.23 (×, SiCMe₃), 25.84 [+ , SiC(CH₃)₃], 26.30, 38.38 (-, CH₂), 55.64, 55.72 (+, OCH₃), 64.36 (-, CH₂OTBS), 68.92 (×, COH), 88.33, 109.51 (×, Acetylen-C), 111.92, 113.49, 118.79 (+, Aryl-CH), 128.45, 131.67, 139.05 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 150.50, 153.67 (×, Aryl-COMe). - MS (EI), *m/z* (%): 474 (28) [M⁺], 456 (34) [M⁺ - H₂O], 443 (4) [M⁺ - OMe], 425 (9) [M⁺ - OMe - H₂O], 417 (100) [M⁺ - C₄H₉], 399 (20) [M⁺ - C₄H₉ - H₂O], 384 (12) [M⁺ - C₄H₉ - CH₃ - H₂O]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3506 cm⁻¹ (s, OH), 2951, 2859, 2837 (s, CH₃, CH₂), 2167 (m, Acetylen), 1251, 1223, 1071, 1053 (s, Ether). - C₂₆H₄₂O₄Si₂ (474.7): ber. C 65.77, H 8.92; gef. C 65.39, H 8.67.

1-(tert-Butyldimethylsilyloxymethyl)-2-(2,5-dimethoxyphenyl)-3-(1-ethinyl)-3-methoxy-1-cyclohexen (15)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Alkohol **14** (17.1 g, 36.1 mmol) in abs. THF (175 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wird vorsichtig NaH (2.60 g, 0.108 mol) zugegeben und für 30 min gerührt. Zur Reaktionsmischung werden DMEU (12.4 g, 0.108 mol) und MeI (20.5 g, 0.144 mol) getropft. Es wird für 80 min bei 0 °C und für weitere 5 h bei RT gerührt. Die Lösung wird erneut auf 0 °C gekühlt. Es wird vorsichtig Wasser (50 ml) zugetropft und für 4 Tage heftig bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Phosphatpuffer pH 7 (50 ml) gegeben und mit EE (2 × 150 ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (2 × 75 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 15:1→9:1) gereinigt.

Ausbeute: 14.7 g (40.1 mmol, 98%), farbloser Feststoff, Schmp 53 °C. - DC (PE/EE, 6:1): *R*_f = 0.59/0.73. - ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = -0.13/-0.11, -0.12 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.80 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.71-1.94 (m, 3 H, CH₂), 2.10-2.28 (m, 2 H, CH₂), 2.18/2.59 (s, 1 H, Acetylen-H), 2.39-2.43 (m, 1 H, CH₂), 3.17/3.29 (s, 3 H, *t*COCH₃), 3.67/3.68 (s, 3 H, Aryl-OCH₃), 3.73/3.74 (s, 3 H, Aryl-OCH₃), 3.82-3.85 (m, 2 H, CH₂OTBS), 6.75-6.78

(m, 2 H, Aryl-H), 6.84/7.08 (dd, $^4J = 2.8/2.7$ Hz, $^5J = 0.6/0.8$ Hz, 1 H, Aryl-H). - ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.62, -5.51/-5.47$ [+], $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, 17.23/19.01 (-, CH_2), 18.15 (\times , SiCMe_3), 25.48/25.60 (-, CH_2), 25.79 [+], $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$, 32.83/35.10 (-, CH_2), 50.88/51.60 (+, $t\text{COCH}_3$), 55.52/55.59, 56.03/56.67 (+, Aryl- OCH_3), 64.05/64.17 (-, CH_2OTBS), 73.37/73.64 (\times , $t\text{COMe}$), 74.66/75.27 (+, Acetylen-CH), 83.97/85.01 (\times , Acetylen-C), 111.19/112.15, 113.07/113.33, 116.84/116.95 (+, Aryl-CH), 128.42/128.63, 128.72/129.31, 138.46/139.02 (\times , Aryl-C, Vinyl-C), 151.78/152.24, 152.67/152.75 (\times , Aryl-COME). - MS (EI), m/z (%): 416 (28) [M^+], 401 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 384 (20) [$\text{M}^+ - \text{MeOH}$], 359 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 327 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{MeOH}$], 312 (16) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{MeOH} - \text{CH}_3$]. - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3271$ cm^{-1} (m, Acetylen), 2935, 2857, 2835 (s, CH_3 , CH_2), 2102 (w, Acetylen), 1254, 1226, 1086, 1047 (s, Ether). - $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}$ (416.6): ber. C 69.19, H 8.71; gef. C 68.69, H 8.41.

(Z)-4-Chloro-3-buten-1-ynyl(trimethyl)silan (**16**)

Unter einer Argonatmosphäre werden $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ¹³² (2.60 g, 2.25 mmol), CuI (1.43 g, 7.50 mmol), und abs. *n*-Butylamin (27.4 g, 0.375 mol) zu entgastem, abs. Benzol (375 ml) gegeben und auf 0 °C gekühlt. Es werden Trimethylsilylacetylen¹³⁰ (7.37 g, 75.0 mmol) und 1,2-*cis*-Dichlorethylen (14.5 g, 0.150 mmol) zugetropft und anschließend für 5 h bei 0 °C und für weitere 12 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser (6 \times 75 ml) gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt ($p \geq 100$ mbar, $T = 30$ °C). Der Rückstand wird durch FC mit Pentan gereinigt. Ausbeute: 11.0 g (69.3 mmol, 92%), gelbes Öl, DC (Pentan): $R_f = 0.47$. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Lit.⁶³.

(Z)-6-[3-(*tert*-Butyldimethylsilyloxymethyl)-2-(2,5-dimethoxyphenyl)-1-methoxy-2-cyclohexenyl]-3-hexen-1,5-diynyl(trimethyl)silan (**17**)

Unter einer Argonatmosphäre werden $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ¹³² (1.94 g, 1.68 mmol), CuI (0.960 g, 5.05 mmol) und abs. *n*-Butylamin (12.3 g, 0.168 mol) zu entgastem, abs. Benzol (200 ml) gegeben und auf 0 °C gekühlt. Es werden eine Lösung des Acetylen **15** (14.0 g, 33.6 mmol) in abs., entgastem Benzol (30 ml) und das Vinylchlorid **16** (6.40 g, 40.3 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 20 min bei 0 °C und für weitere 19 h bei RT gerührt. Anschließend wird mit Diethylether (1000 ml) verdünnt und mit Wasser (3 \times 75 ml) gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 20:1 \rightarrow 10:1) gereinigt.

Ausbeute: 15.7 g (29.2 mmol, 87%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 6:1): $R_f = 0.67/0.75$. - ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.04/-0.03, -0.02/-0.01$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.15/0.16 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.92/0.93 [s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.35-1.39 (m, 1 H, CH_2), 1.73-2.11 (m, 2 H, CH_2), 2.24-2.35 (m, 2 H, CH_2), 2.57-2.62 (m, 1 H, CH_2), 3.34/3.48 (s, 3 H, $t\text{COCH}_3$), 3.43/3.45 (s, 3 H, Aryl- OCH_3), 3.49/3.54 (s, 3 H, Aryl- OCH_3), 4.16-4.23 (m, 2 H, CH_2OTBS), 5.39/5.48 (d, $^3J = 11.0/10.8$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 5.42/5.52 (d, $^3J = 11.0/10.8$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 6.59/6.60 (d, $^3J = 8.9/8.9$ Hz, 1 H, Aryl-H), 6.77 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 3.2$ Hz, 1 H, Aryl-H), 7.28/7.43 (d, $^4J = 3.2/3.2$ Hz, 1 H, Aryl-H). - ^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.37/-5.21$, [+], $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, -0.17/-0.13 [+], $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 18.25/19.84 (-, CH_2), 18.47/18.49 (\times , SiCMe_3), 26.12/26.13 [+], $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$, 26.38/26.43 (-, CH_2), 34.04/34.95 (-, CH_2), 51.48/51.90 (+, $t\text{COCH}_3$), 55.16/55.20, 55.93/56.36 (+, Aryl- OCH_3), 64.78/64.90 (-, CH_2OTBS), 74.92/75.93 (\times , $t\text{COMe}$), 83.93/85.67, 99.38/99.61,

102.34/102.71, 102.91/103.00 (\times , Acetylen-C), 111.47/112.61, 113.70/114.01, 116.81/118.23, 119.13/119.41, 120.50/120.91 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 128.29/129.17, 130.40/130.86, 138.13/138.84 (\times , Aryl-C, Vinyl-C), 152.23/152.77, 153.59/153.71 (\times , Aryl-COMe). - MS (EI), m/z (%): 538 (4) [M^+], 523 (12) [$M^+ - CH_3$], 507 (25) [$M^+ - OMe$], 481 (10) [$M^+ - C_4H_9$], 434 (4) [$M^+ - SiMe_3 - OMe$], 393 (11) [$M^+ - CH_2OTBS$], 73 (100) [Me_3Si^+]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 2935\text{ cm}^{-1}$, 2857 (s, CH_3 , CH_2), 2147 (m, Acetylen), 1251, 1224, 1085, 1052 (s, Ether). - $C_{31}H_{46}O_4Si_2$ (538.9): ber. C 69.10, H 8.60; gef. C 68.97, H 8.88.

2-(2,5-Dimethoxyphenyl)-3-[(Z)-3-hexen-1,5-diinyl]-3-methoxy-1-cyclohexenylmethanol
(18)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Endiin **17** (6.88 g, 12.8 mmol) in abs. THF (100 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wird eine Lösung von TBAF \cdot 3 H₂O (8.86 g, 28.1 mmol) in abs. THF (20 ml) langsam zur Reaktionsmischung getropft und für 15 min bei 0 °C und für weitere 3 h bei RT gerührt. Die Lösung wird auf EE (200 ml) gegeben, mit Wasser (40 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 \times 40 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 2:1 \rightarrow 1:1) gereinigt.

Ausbeute: 4.11 g (11.7 mmol, 91%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 1:1): $R_f = 0.43/0.52$. - ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.64\text{--}1.70$ (m, 1 H, CH_2), 1.73-1.86 (m, 1 H, CH_2), 1.91-2.05 (m, 1 H, CH_2), 2.10-2.23 (m, 2 H, CH_2), 2.46-2.59 (m, 1 H, CH_2), 2.90-2.91/2.91-2.92 (m, Acetylen-H), 3.19/3.29 (s, 3 H, $tCOCH_3$), 3.37/3.40 (s, 3 H, Aryl-OCH₃), 3.41/3.47 (s, 3 H, Aryl-OCH₃), 3.68-3.72/4.02, 4.05 (m/d, ²J = 11.7 Hz, 2 H, CH_2OH), 5.28/5.37-5.38 (dd/m, ³J = 10.9 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 1 H, Vinyl-H), 5.39-5.40/5.55 (m/d, ³J = 10.9 Hz, 1 H, Vinyl-H), 6.57-6.60 (m, 1 H, Aryl-H), 6.69-6.73 (m, 1 H, Aryl-H), 7.25/7.43 (d, ⁴J = 2.2/2.2 Hz, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): $\delta = 18.29/19.51$, 27.66/27.73, 33.80/35.60 (-, CH_2), 51.39/51.73 (+, $tCOCH_3$), 55.15/55.23, 56.54/57.11 (+, Aryl-OCH₃), 65.21/65.25 (-, CH_2OH), 75.04/75.64 (\times , $tCOMe$), 81.02/81.14, 83.75/85.42 (\times , Acetylen-C), 85.10/85.42 (+, Acetylen-CH), 99.11/99.32 (\times , Acetylen-C), 112.56/113.90, 113.65, 117.16/118.11, 118.38/118.86, 121.37/121.51 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 129.58/129.90, 131.70/132.44, 138.89/139.52 (\times , Aryl-C, Vinyl-C), 151.91/152.44, 153.97/154.21 (\times , Aryl-COMe). - MS (EI), m/z (%): 352 (100) [M^+], 337 (15) [$M^+ - CH_3$], 321 (86) [$M^+ - OMe$], 291 (38) [$M^+ - OMe - CH_2O$]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3269\text{ cm}^{-1}$ (m, b, OH), 2923, 2853 (s, CH_3 , CH_2), 2205, 2091 (w, Acetylen). - HRMS (C₂₂H₂₄O₄): ber. 352.1674, gef. 352.1710.

5a-(2,5-Dimethoxyphenyl)-5-[(Z)-3-hexen-1,5-diinyl]-5-methoxyperhydrobenzo[b]oxiren-1-ylmethanol
(19)

Unter einer Argonatmosphäre werden *m*CPBA (55%-ig, 6.47 g, 20.6 mmol) und Na₂HPO₄ \cdot 10 H₂O (22.2 g, 61.9 mmol) zu abs. CH₂Cl₂ (75 ml) gegeben und auf 0 °C gekühlt. Es wird eine Lösung des Allylalkohols **18** (3.80 g, 10.3 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (20 ml) zugegeben und für 5 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit EE (200 ml) verdünnt, mit Wasser (2 \times 50 ml), ges. NaCl-Lösung (50 ml) und Phosphatpuffer pH 7 (30 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 4:1 \rightarrow 1:1) gereinigt.

Ausbeute: 1.74 g (4.71 mmol, 46%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 1:1): $R_f = 0.51$. - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.34\text{-}1.39$ (m, 1 H, CH_2), $1.57\text{-}1.62$ (m, 1 H, CH_2), $1.82\text{-}2.08$ (m, 3 H, CH_2), $2.50\text{-}2.56$ (m, 1 H, CH_2), 2.90 (dd, $^4J = 2$ Hz, $^5J = 0.8$ Hz, 1 H, Acetylen-H), 3.27 (s, 3 H, $t\text{COCH}_3$), 3.35 (s, 3 H, Aryl-O CH_3), 3.36 (s, 3 H, Aryl-O CH_3), 3.42 (d, $^2J = 11$ Hz, 1 H, CH_2OH), 3.58 (d, $^2J = 11$ Hz, 1 H, CH_2OH), 5.32 (dd, $^3J = 10.7$ Hz, $^4J = 2$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 5.39 (d, $^3J = 10.7$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 6.45 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1 H, Aryl-H), 6.73 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 3.2$ Hz, 1 H, Aryl-H), 7.45 (d, $^4J = 3.2$ Hz, 1 H, Aryl-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.92, 24.19, 32.30$ (-, CH_2), 51.84 (+, $t\text{COCH}_3$), $55.20, 55.61$ (+, Aryl-O CH_3), 66.12 (-, CH_2OH), $66.43, 68.07, 77.88, 80.96, 84.11$ (\times , Oxiran-C, $t\text{COMe}$, Acetylen-C), 85.55 (+, Acetylen-CH), 97.42 (\times , Acetylen-C), $111.79, 115.22, 118.28, 118.87, 121.42$ (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 126.74 (\times , Aryl-C), $150.36, 154.35$ (\times , Aryl-COMe). - MS (EI), m/z (%): 368 (12) [M^+], 337 (75) [$\text{M}^+ - \text{OMe}$], 307 (9) [$\text{M}^+ - \text{OMe} - \text{CH}_2\text{O}$], 223 (100), 165 (90) [$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2\text{CO}^+$]. - $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (368.4): Eine korrekte Elementaranalyse wurde nicht erhalten.

5a-(2,5-Dimethoxyphenyl)-5-[(Z)-3-hexen-1,5-diinyl]-5-methoxyperhydrobenzo[b]oxirena-1a-carbaldehyd (20)

Unter einer Argonatmosphäre wird Dess-Martin Periodinan¹³⁴ (290 mg, 0.684 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (10 ml) gelöst. Bei 0°C wird eine Lösung des Alkohols **19** (168 mg, 0.456 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (10 ml) zugegeben. Es wird für 2 h bei 0°C und für weitere 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit EE (100 ml) verdünnt, mit Phosphatpuffer pH 7 (10 ml) und ges. NaCl-Lösung (2×20 ml) gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 8:1 \rightarrow 4:1) gereinigt.

Ausbeute: 128 mg (0.349 mmol, 77%), gelber Feststoff, Schmp. $111\text{-}112^\circ\text{C}$. - DC (PE/EE, 2:1): $R_f = 0.61$. - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.41\text{-}1.48$ (m, 1 H, CH_2), $1.55\text{-}1.61$ (m, 1 H, CH_2), $1.77\text{-}1.85$ (m, 3 H, CH_2), $2.80\text{-}2.81$ (m, 1 H, CH_2), 2.85 (d, $^4J = 2.0$ Hz, Acetylen-H), 3.28 (s, 3 H, O CH_3), 3.32 (s, 3 H, O CH_3), 3.46 (s, 3 H, O CH_3), 5.29 (dd, $^3J = 11.0$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 5.35 (d, $^3J = 11.0$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 6.35 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1 H, Aryl-H), 6.73 (dd, $^3J = 9.0$ Hz, $^4J = 3.1$ Hz, 1 H, Aryl-H), 7.58 (d, $^4J = 3.1$ Hz, 1 H, Aryl-H), 8.74 (s, 1 H, CHO). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.45, 19.19, 31.38$ (-, CH_2), $51.86, 55.00, 55.09$ (+, O CH_3), $67.08, 68.02$, (\times , Oxiran-C), $77.96, 80.76, 84.75$ (\times , $t\text{COMe}$, Acetylen-C), 85.37 (+, Acetylen-CH), 95.74 (\times , Acetylen-C), $110.72, 115.63, 117.51, 119.10, 121.01$ (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 124.24 (\times , Aryl-C), $151.23, 153.78$ (\times , Aryl-COMe), 197.80 (+, CHO). - MS (EI), m/z (%): 366 (12) [M^+], 337 (23) [$\text{M}^+ - \text{CHO}$], 283 (7), 221 (56), 165 (100) [$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2\text{CO}^+$]. - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3289$ cm^{-1} (w, Acetylen), $2937, 2832$ (s, CH_3, CH_2), $2196, 2155$ (w, Acetylen), 1720 (s, C=O), $1235, 1086, 1051$ (s, Ether). - $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (366.4): Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden. - HRMS ($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_5$): ber. 366.1467 , gef. 366.1451 .

3-(tert-Butyldimethylsilyloxymethyl)-2-(2,5-dimethoxyphenyl)-1-[(Z)-6-trimethylsilyl-3-hexen-1,5-diinyl]-2-cyclohexen-1-ol (21)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Methylether **17** (1.50 g, 2.86 mmol) in abs. Acetonitril gelöst. Es werden Wasser (0.6 ml) und LiBF_4 (322 mg, 3.43 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für $2 \frac{1}{2}$ h bei RT gerührt bevor mit Diethylether (200 ml)

verdünnt und mit Wasser (2 × 25 ml) und ges. NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen wird. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 20:1→10:1) gereinigt.

Ausbeute: 1.34 g (2.54 mmol, 89%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 6:1): $R_f = 0.40$. - ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.04, -0.06$ [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.17 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.93 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.63-1.82 (m, 1 H, CH₂), 1.96-2.00 (m, 1 H, CH₂), 2.13-2.19 (m, 1 H, CH₂), 2.30-2.39 (m, 1 H, CH₂), 2.48-2.70 (m, 2 H, CH₂), 3.20 (s, 3 H, OCH₃), 3.47 (s, 3 H, OCH₃), 3.49 (d, ²J = 10 Hz, 1 H, CH₂OTBS), 3.60 (d, ²J = 10 Hz, 1 H, CH₂OTBS), 4.73 (s, 1 H, OH), 5.30 (d, ³J = 11.0 Hz, 1 H, Vinyl-H), 5.33 (d, ³J = 11.0 Hz, 1 H, Vinyl-H), 6.47 (d, ³J = 9 Hz, 1 H, Aryl-H), 6.67 (dd, ³J = 9 Hz, ⁴J = 3 Hz, 1 H, Aryl-H), 7.16 (d, ⁴J = 3 Hz, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): $\delta = -5.55, -5.39$ [+ , Si(CH₃)₂], -0.04 [+ , Si(CH₃)₃], 18.33 (-, CH₂), 18.52 (×, SiCMe₃), 26.21 [+ , SiC(CH₃)₃], 32.34, 33.33 (-, CH₂), 55.46, 56.71 (+, OCH₃), 69.87 (-, CH₂OTBS), 72.33 (×, COH), 91.72, 98.84, 102.79, 103.16 (×, Acetylen-C), 112.98, 113.77, 118.86, 119.72, 121.15 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 125.89, 130.72, 145.63 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 150.36, 154.65 (×, Aryl-COMe). - MS (EI), m/z (%): 524 (1) [M⁺], 509 (3) [M⁺ - CH₃], 493 (1) [M⁺ - OMe], 467 (1) [M⁺ - C₄H₉], 379 (100) [M⁺ - CH₂OTBS], 364 (45) [M⁺ - CH₂OTBS - CH₃], 349 (35) [M⁺ - CH₂OTBS - 2 CH₃]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3486$ cm⁻¹ (s, OH), 2955, 2857 (s, CH₃, CH₂), 2184, 2143 (m, Acetylen), 1250, 1221, 1087, 1048 (s, Ether, Alkohol). - C₃₀H₄₄O₅Si₂ (540.8): ber. C 68.65, H 8.45; gef. C 68.66, H 8.53.

5a-(tert-Butyldimethylsilyloxymethyl)-1a-(2,5-dimethoxyphenyl)-2-[(Z)-6-trimethylsilyl-3-hexen-1,5-diinyl]perhydrobenzo[b]oxiren-2-ol (22)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Allylkohol **21** (0.916 g, 1.75 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (20 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden VO(acac)₂ (14 mg, 53 μmol) und eine Lösung von *t*BuOOH in CH₂Cl₂¹³⁶ (2.99 M, 0.88 ml, 2.6 mmol) zugegeben. Nachdem für 2 h bei 0 °C und für weitere 7 h bei RT gerührt wurde, werden erneut VO(acac)₂ (14 mg, 53 μmol) und eine Lösung von *t*BuOOH in CH₂Cl₂ (2.99 M, 0.88 ml, 2.6 mmol) zugegeben. Nach Rühren für 18 h bei RT wird mit Diethylether (150 ml) verdünnt, mit Wasser (2 × 20 ml) und ges. NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen, die org. Phase mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 15:1→8:1) gereinigt. Neben dem Oxiran **22** werden 403 mg (0.745 mmol, 44%) der Ausgangsverbindung **21** zurückgewonnen.

Ausbeute: 369 mg (0.682 mmol, 39%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 6:1): $R_f = 0.33$. - ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.04/-0.03$ [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.19 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.86 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.38-1.45 (m, 1 H, CH₂), 1.50-1.60 (m, 1 H, CH₂), 1.68-1.73 (m, 1 H, CH₂), 1.83-2.00 (m, 1 H, CH₂), 2.22-2.54 (m, 2 H, CH₂), 2.80 (s, 1 H, OH), 3.31 (s, 3 H, OCH₃), 3.54 (s, 3 H, OCH₃), 3.71 (d, ²J = 10 Hz, 1 H, CH₂OTBS), 3.93 (d, ²J = 10 Hz, 1 H, CH₂OTBS), 5.12 (d, ³J = 11.0 Hz, 1 H, Vinyl-H), 5.32 (d, ³J = 11.0 Hz, 1 H, Vinyl-H), 6.52 (d, ³J = 9 Hz, 1 H, Aryl-H), 6.78 (dd, ³J = 9 Hz, ⁴J = 3 Hz, 1 H, Aryl-H), 7.38 (d, ⁴J = 3 Hz, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): $\delta = -5.55, -5.22$ [+ , Si(CH₃)₂], -0.08 [+ , Si(CH₃)₃], 17.03 (-, CH₂), 18.52 (×, SiCMe₃), 26.07 [+ , SiC(CH₃)₃], 30.86, 32.42 (-, CH₂), 55.10, 56.17 (+, OCH₃), 60.91 (×, Oxiran-C, COH), 67.36 (-,

CH₂OTBS), 69.11, 73.77, 81.44 (×, Oxiran-C, COH, Acetylen-C), 97.81, 102.70, 102.85 (×, Acetylen-C), 111.57, 115.39, 116.29, 120.00, 120.42 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 127.30 (×, Aryl-C), 151.53, 154.18 (×, Aryl-COMe). - MS (EI), *m/z* (%): 540 (1) [M⁺], 525 (1) [M⁺ - CH₃], 483 (3) [M⁺ - C₄H₉], 468 (1) [M⁺ - C₄H₉ - CH₃], 395 (8) [M⁺ - CH₂OTBS], 165 (100) [C₆H₃(OMe)₂CO⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3508 cm⁻¹ (s, OH), 2955, 2856 (s, CH₃, CH₂), 2146 (m, Acetylen), 1251, 1222, 1088, 1047 (s, Ether, Alkohol). - C₃₀H₄₄O₅Si₂ (540.8): ber. C 66.62, H 8.20; gef. C 66.44, H 8.23.

1a-(2,5-Dimethoxyphenyl)-5a-hydroxymethyl-2-[(*Z*)-6-trimethylsilyl-3-hexen-1,5-diinyl]-perhydrobenzo[*b*]oxiren-2-ol (**23**)

Hydrolyse mit AcOH: Unter einer Argonatmosphäre wird der Silylether **22** (49 mg, 91 μmol) in THF (0.5 ml) gelöst. Es wird eine Mischung aus abs. AcOH und Wasser (2 ml, 3:1) zugegeben und für 55 h bei RT gerührt. Zu der Lösung wird Toluol gegeben und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (2:1) gereinigt. Ausbeute: 19 mg (45 μmol, 49%).

Solvolyse mit PPTS: Unter einer Argonatmosphäre wird der Silylether **22** (193 mg, 0.357 mmol) in abs. MeOH (6 ml) gelöst. Es wird PPTS¹³⁵ (90 mg, 0.36 mmol) zugegeben und für 18 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Phosphatpuffer pH 7 (20 ml) gegeben und mit Diethylether (3 × 20 ml) extrahiert. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (2:1) gereinigt.

Ausbeute: 82 mg (0.19 mmol, 54%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 1:1): *R_f* = 0.41. - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.18 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 1.41-1.47 (m, 2 H, CH₂), 1.71-1.82 (m, 2 H, CH₂), 2.23-2.31 (m, 1 H, CH₂), 2.35-2.42 (m, 1 H, CH₂), 2.59 (s, 1 H, OH), 3.32 (s, 3 H, OCH₃), 3.42 (s, 3 H, OCH₃), 3.56 (d, ²*J* = 11 Hz, 1 H, CH₂OH), 3.72 (d, ²*J* = 11 Hz, 1 H, CH₂OH), 5.08 (d, ³*J* = 11.1 Hz, 1 H, Vinyl-H), 5.30 (d, ³*J* = 11.1 Hz, 1 H, Vinyl-H), 6.47 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 1 H, Aryl-H), 6.75 (dd, ³*J* = 9.0 Hz, ⁴*J* = 3.1 Hz, 1 H, Aryl-H), 7.29 (d, ⁴*J* = 3.1 Hz, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = -0.37 [+ , Si(CH₃)₃], 16.14, 30.69, 31.63 (-, CH₂), 54.95, 56.14 (+, OCH₃), 61.67 (×, Oxiran-C), 67.35 (-, CH₂OH), 73.61, 81.67, 96.97 (×, Oxiran-C, COH, Acetylen-C), 102.63, 102.92 (×, Acetylen-C), 111.92, 115.20, 116.09, 120.08, 120.29 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 127.05 (×, Aryl-C), 151.09, 154.45 (×, Aryl-COMe). - MS (EI), *m/z* (%): 526 (23) [M⁺], 395 (21) [M⁺ - CH₃], 305 (8), 165 (100) [C₆H₃(OMe)₂CO⁺], 73 (51) [Me₃Si⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3472 cm⁻¹ (s, OH), 3046 (w, Aromat, Olefin), 2956 (s, CH₃, CH₂), 2146 (m, Acetylen), 1251, 1222, 1046 (s, Ether, Alkohol). - C₂₄H₃₀O₅Si (426.6): ber. C 67.57, H 7.09; gef. C 67.48, H 7.05.

5a-(2,5-Dimethoxyphenyl)-5-hydroxy-5-[(*Z*)-trimethylsilyl-3-hexen-1,5-diinyl]perhydrobenzo[*b*]oxiren-1a-carbaldehyd (**24**)

Unter einer Argonatmosphäre wird Dess-Martin Periodinan¹³⁴ (82 mg, 0.19 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (2 ml) gelöst. Eine Lösung des Alkohols **23** (75 mg, 0.18 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (2 ml) wird langsam zugetropft und bei RT gerührt. Nach 90 min werden ges. NaHCO₃-Lösung (2 ml) und 20%-ige Na₂S₂O₃-Lösung (2 ml) zugegeben und die Reaktionsmischung für 10 min gerührt. Es wird mit Diethylether (40 ml) verdünnt, mit 10%-iger Na₂CO₃-Lösung (15 ml) und ges. NaCl-Lösung (15 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der

Rückstand wird durch FC mit PE/EE (5:1) gereinigt. Neben dem Aldehyd **24** werden 19 mg (45 μ mol, 25%) der Ausgangsverbindung **23** zurückgewonnen.

Ausbeute: 40 mg (94 μ mol, 54%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 2:1): $R_f = 0.54$. - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.19$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.30-1.48 (m, 3 H, CH_2), 1.70-1.75 (m, 1 H, CH_2), 2.25-2.31 (m, 1 H, CH_2), 2.33-2.39 (m, 1 H, CH_2), 3.27 (s, 3 H, OCH_3), 3.37 (s, 3 H, OCH_3), 5.07 (d, $^3J = 11$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 5.30 (d, $^3J = 11$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 6.40 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1 H, Aryl-H), 6.73 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 3.1$ Hz, 1 H, Aryl-H), 7.30 (s, b, 1 H, Aryl-H), 9.57 (s, 1 H, CHO). - MS (EI), m/z (%): 424 (16) [M^+], 395 (9) [$\text{M}^+ - \text{CHO}$], 165 (100) [$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2\text{CO}^+$], 73 (43) [Me_3Si^+]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3478$ cm^{-1} (m, OH), 2956 (s, CH_3 , CH_2), 2145 (m, Acetylen), 1721 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1250, 1222, 1076, 1044 (s, Ether, Alkohol). - $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{Si}$ (424.6): Auf eine Elementaranalyse wurde aufgrund der geringen Substanzmenge verzichtet.

(*Z*)-6-[[5a-(*tert*-Butyldimethyl)silyloxymethyl]-1a-(2,5-dimethoxyphenyl)-2-methoxyperhydrobenzo[*b*]oxiren-2-yl]-3-hexen-1,5-diänyl(trimethyl)silan (**25**) und 5a-[(*tert*-Butyldimethyl)silyloxymethyl]-1a-(2,5-dimethoxyphenyl)-2-[(*Z*)-3-hexen-1,5-diänyl]-2-methoxyperhydrobenzo[*b*]oxiren (**26**)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Alkohol **22** (369 mg, 0.682 mmol) in abs. THF (10 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wird vorsichtig NaH (21 mg, 0.89 mmol) zugegeben und für 10 min gerührt. Zur Reaktionsmischung werden DMEU (233 mg, 2.05 mmol) und MeI (387 mg, 2.73 mmol) getropft. Es wird auf RT erwärmt und für 17 h gerührt. Die Lösung wird auf Phosphatpuffer pH 7 (10 ml) gegeben und mit Diethylether (2 \times 25 ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser (10 ml) gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (8:1) gereinigt.

Analytische Daten für den Methylether **25**: Ausbeute: 135 mg (0.243 mmol, 37%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 2:1): $R_f = 0.83$. - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.00$, 0.03 [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.19 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.94 [s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.61-1.64 (m, 2 H, CH_2), 2.00-2.03 (m, 2 H, CH_2), 2.23-2.44 (m, 2 H, CH_2), 3.31 (s, 3 H, OCH_3), 3.51 (s, 3 H, OCH_3), 3.55 (s, 3 H, OCH_3), 3.75 (d, $^2J = 11$ Hz, 1 H, CH_2OTBS), 4.38 (d, $^2J = 11$ Hz, 1 H, CH_2OTBS), 5.11 (d, $^3J = 10.9$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 5.31 (d, $^3J = 10.9$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 6.53 (d, $^3J = 9$ Hz, 1 H, Aryl-H), 6.76 (dd, $^3J = 9$ Hz, $^4J = 3$ Hz, 1 H, Aryl-H), 7.44 (d, $^4J = 3$ Hz, 1 H, Aryl-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.81$, -5.41 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], -0.35 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 17.99 (-, CH_2), 18.28 (\times , SiCMe_3), 24.04 (-, CH_2), 25.88 [+ , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 30.09 (-, CH_2), 51.86, 54.89, 55.87 (+, OCH_3), 58.59 (\times , Oxiran-C), 65.34 (-, CH_2OTBS), 68.66, 79.81, 81.05, 98.36, 102.52, 102.89 (\times , Oxiran-C, *t*COMe, Acetylen-C), 111.39, 114.94, 117.30, 119.85, 120.61 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 127.27 (\times , Aryl-C), 151.56, 154.08 (\times , Aryl-COMe). - MS (EI), m/z (%): 554 (5) [M^+], 497 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 409 (28) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OTBS}$], 165 (100) [$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2\text{CO}^+$]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 2954$ cm^{-1} , 2856 (s, CH_3 , CH_2), 2146 (w, Acetylen), 1251, 1222, 1085, 1051 (s, Ether). - $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{Si}_2$ (544.9): ber. C 67.10, H 8.36; gef. C 67.26, H 8.51.

Analytische Daten für den Methylether **26**: Ausbeute: 148 mg (0.290 mmol, 43%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 2:1): $R_f = 0.74$. - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.04$, -0.01 [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.90 [s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.53-1.56 (m, 2 H, CH_2), 1.90-2.00 (m, 2 H, CH_2), 2.25-2.29 (m, 2 H, CH_2), 2.82 (d, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H, Acetylen-H), 3.27 (s, 3 H,

OCH₃), 3.48 (s, 6 H, OCH₃), 3.70 (d, ²J = 11 Hz, 1 H, CH₂OTBS), 4.31 (d, ²J = 11 Hz, 1 H, CH₂OTBS), 5.14-5.17 (m, 2 H, Vinyl-H), 6.48 (d, ³J = 9.0 Hz, 1 H, Aryl-H), 6.71 (dd, ³J = 9.0 Hz, ⁴J = 3.1 Hz, 1 H, Aryl-H), 7.38 (d, ⁴J = 3.1 Hz, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = -5.78, -5.39 [+], Si(CH₃)₂], 17.86 (-, CH₂), 18.28 (×, SiCMe₃), 24.18 (-, CH₂), 25.89 [+], SiC(CH₃)₃], 29.69 (-, CH₂), 51.86, 54.90, 55.76 (+, OCH₃), 58.54 (×, Oxiran-C), 65.30 (-, CH₂OTBS), 68.68, 79.73, 80.37, 80.74 (×, Oxiran-C, *t*COMe, Acetylen-C), 85.02 (+, Acetylen-CH), 98.20 (×, Acetylen-C), 111.49, 114.98, 117.09, 118.58, 121.19 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 127.41 (×, Aryl-C), 151.53, 154.05 (×, Aryl-COMe). - MS (EI), *m/z* (%): 482 (7) [M⁺], 425 (6) [M⁺ - C₄H₉], 337 (48) [M⁺ - CH₂OTBS], 165 (100) [C₆H₃(OMe)₂CO⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3283 cm⁻¹ (w, Acetylen), 2953, 2856 (s, CH₃, CH₂), 2215, 2094 (w, Acetylen), 1253, 1222, 1084, 1050 (s, Ether). - C₂₈H₃₈O₅Si (482.7): ber. C 69.67, H 7.94; gef. C 69.60, H 7.93.

5a-(2,5-Dimethoxyphenyl)-5-methoxy-5-[(*Z*)-6-trimethylsilyl-3-hexen-1,5-diinyl]perhydrobenzo[*b*]oxiren-1-ylmethanol (**27**)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Silylether **25** (333 mg, 0.600 mmol) in abs. MeOH (10 ml) gelöst. Es wird PPTS¹³⁵ (151 mg, 0.600 mmol) zugegeben und für 48 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf ges. NaHCO₃-Lösung (20 ml) gegeben und mit Diethylether (2 × 50 ml) extrahiert. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (3:1) gereinigt.

Ausbeute: 151 mg (0.343 mmol, 57%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 2:1): *R*_f = 0.25. - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.18 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 1.56-1.61 (m, 1 H, CH₂), 1.70-1.81 (m, 2 H, CH₂), 1.93-2.00 (m, 1 H, CH₂), 2.33-2.37 (m, 2 H, CH₂), 2.50 (t, ³J = 5.7 Hz, 1 H, OH), 3.35 (s, 3 H, OCH₃), 3.39 (s, 3 H, OCH₃), 3.43 (s, 3 H, OCH₃), 3.56-3.60 (m, 1 H, CH₂OH), 3.86-3.89 (m, 1 H, CH₂OH), 5.09 (d, ³J = 11 Hz, 1 H, Vinyl-H), 5.31 (d, ³J = 11 Hz, 1 H, Vinyl-H), 6.49 (d, ³J = 9.0 Hz, 1 H, Aryl-H), 6.72 (dd, ³J = 9.0 Hz, ⁴J = 3.1 Hz, 1 H, Aryl-H), 7.33 (d, ⁴J = 3.1 Hz, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = -0.37 [+], Si(CH₃)₃], 17.97, 24.88, 29.99 (-, CH₂), 51.46, 54.91, 56.05 (+, OCH₃), 58.00 (×, Oxiran-C), 65.38 (-, CH₂OH), 65.73, 68.57, 79.15, 81.21, 97.96, 102.74 (×, Oxiran-C, *t*COMe, Acetylen-C), 111.61, 114.59, 117.13, 120.08, 120.36 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 127.16 (×, Aryl-C), 151.49, 154.19 (×, Aryl-COMe). - MS (EI), *m/z* (%): 440 (22) [M⁺], 425 (4) [M⁺ - CH₃], 409 (40) [M⁺ - OMe], 223 (100), 165 (95) [C₆H₃(OMe)₂CO⁺], 73 (57) [Me₃Si⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3481 cm⁻¹ (s, OH), 3004 (w, Aromat, Olefin), 2959, 2834 (s, CH₃, CH₂), 2145 (m, Acetylen), 1251, 1221, 1078, 1048 (s, Ether). - C₂₅H₃₂O₅Si (440.6): ber. C 68.15, H 7.32; gef. C 67.86, H 7.41.

5a-(2,5-Dimethoxyphenyl)-5-[(*Z*)-3-hexen-1,5-diinyl]-5-methoxyperhydrobenzo[*b*]oxiren-1-ylmethanol (**28**)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Silylether **26** (432 mg, 0.895 mmol) in abs. THF (8 ml) gelöst und TBAF•3 H₂O (339 mg, 1.07 mmol) zur Lösung gegeben. Es wird für 25 h bei RT gerührt und anschließend auf Wasser (20 ml) gegeben und mit Diethylether (3 × 20 ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (2:1) gereinigt.

Ausbeute: 271 mg (0.736 mmol, 82%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 2:1): $R_f = 0.22$. - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.50\text{-}1.57$ (m, 1 H, CH_2), $1.62\text{-}1.70$ (m, 1 H, CH_2), $1.72\text{-}1.78$ (m, 1 H, CH_2), $1.95\text{-}1.99$ (m, 1 H, CH_2), $2.22\text{-}2.26$ (m, 2 H, CH_2), 2.43 (s, 1 H, OH), 2.85 (d, $^4J = 1.0$ Hz, 1 H, Acetylen-H), 3.33 (s, 3 H, OCH_3), 3.38 (s, 3 H, OCH_3), 3.40 (s, 3 H, OCH_3), 3.59 (d, $^2J = 11.7$ Hz, 1 H, CH_2OH), $3.85\text{-}3.90$ (m, 1 H, CH_2OH), $5.16\text{-}5.17$ (m, 2 H, Vinyl-H), 6.47 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1 H, Aryl-H), 6.72 (dd, $^3J = 9.0$ Hz, $^4J = 3.1$ Hz, 1 H, Aryl-H), 7.32 (d, $^4J = 3.1$ Hz, 1 H, Aryl-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.88$, 24.93 , 29.58 (-, CH_2), 51.46 , 54.92 , 55.93 (+, OCH_3), 57.97 (\times , Oxiran-C), 65.34 (-, CH_2OH), 68.61 , 79.13 , 80.53 , 80.65 (\times , Oxiran-C, $t\text{COME}$, Acetylen-C), 85.16 (+, Acetylen-CH), 97.84 (\times , Acetylen-C), 111.72 , 114.67 , 116.95 , 118.77 , 121.01 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 127.14 (\times , Aryl-C), 151.46 , 154.17 (\times , Aryl-COME). - MS (EI), m/z (%): 368 (20) [M^+], 337 (24) [$\text{M}^+ - \text{OMe}$], 223 (48), 165 (100) [$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2\text{CO}^+$]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3470$ cm^{-1} (s, OH), 3288 (m, Acetylen), 2949 (s, CH_3 , CH_2), 2215 , 2094 (m, Acetylen), 1221 , 1077 , 1048 (s, Ether). - $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (368.4): Eine korrekte Elementaranalyse wurde nicht erhalten.

5a-(2,5-Dimethoxyphenyl)-5-methoxy-5-[(Z)-6-trimethylsilyl-3-hexen-1,5-diinyl]perhydrobenzo[b]oxiren-1a-carbaldehyd (29)

Unter einer Argonatmosphäre wird Dess-Martin Periodinan¹³⁴ (117 mg, 0.275 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (4 ml) gelöst. Eine Lösung des Alkohols **27** (101 mg, 0.229 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (4 ml) wird langsam zugetropft. Nachdem für 90 min bei RT gerührt wurde, werden ges. NaHCO_3 -Lösung (5 ml) und 20%-ige $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (5 ml) zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 15 min gerührt. Es wird mit Diethylether (50 ml) verdünnt, mit 10%-iger Na_2CO_3 -Lösung (10 ml) und ges. NaCl -Lösung (10 ml) gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (5:1) gereinigt.

Ausbeute: 74 mg (0.17 mmol, 74%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 4:1): $R_f = 0.38$. - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.17$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], $1.52\text{-}1.73$ (m, 3 H, CH_2), $1.86\text{-}1.92$ (m, 1 H, CH_2), $2.29\text{-}2.39$ (m, 2 H, CH_2), 3.01 (s, 3 H, OCH_3), 3.29 (s, 3 H, OCH_3), 3.41 (s, 3 H, OCH_3), 5.06 (d, $^3J = 10.9$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 5.28 (d, $^3J = 10.9$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 6.43 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1 H, Aryl-H), 6.76 (dd, $^3J = 9.0$ Hz, $^4J = 3.1$ Hz, 1 H, Aryl-H), 7.47 (d, $^4J = 3.1$ Hz, 1 H, Aryl-H), 9.24 (d, $J = 0.8$ Hz, 1 H, CHO). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.38$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 17.20 , 23.32 , 30.26 (-, CH_2), 51.35 , 54.93 , 55.50 (+, OCH_3), 59.81 , 67.12 (\times , Oxiran-C), 80.99 , 81.79 , 96.67 , 102.62 , 102.96 (\times , $t\text{COME}$, Acetylen-C), 111.26 , 115.54 , 116.15 , 112.07 , 120.48 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 126.32 (\times , Aryl-C), 150.53 , 154.36 (\times , Aryl-COME), 198.56 (+, CHO). - MS (EI), m/z (%): 438 (18) [M^+], 423 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 409 (81) [$\text{M}^+ - \text{CHO}$], 273 (50), 221 (38), 165 (100) [$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2\text{CO}^+$], 73 (43) [Me_3Si^+]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 2957$ cm^{-1} , 2834 (s, CH_3 , CH_2), 2146 (m, Acetylen), 1732 (s, C=O), 1251 , 1223 , 1077 , 1046 (s, Ether). - $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{Si}$ (438.6): ber. C 68.46, H 6.89; gef. C 68.49, H 7.05.

5a-(2,5-Dimethoxyphenyl)-5-[(Z)-3-hexen-1,5-diinyl]-5-methoxyperhydrobenzo[b]oxiren-1a-carbaldehyd (30)

Unter einer Argonatmosphäre wird Dess-Martin Periodinan¹³⁴ (204 mg, 0.204 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (5 ml) gelöst. Eine Lösung des Alkohols **28** (146 mg, 0.396 mmol) in abs.

CH₂Cl₂ (5 ml) wird langsam zugetropft. Nachdem für 45 min bei RT gerührt wurde, werden ges. NaHCO₃-Lösung (5 ml) und 20%-ige Na₂S₂O₃-Lösung (5 ml) zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 15 min gerührt. Es wird mit Diethylether (100 ml) verdünnt, mit 20%-iger Na₂S₂O₃-Lösung (15 ml), 10%-iger Na₂CO₃-Lösung (15 ml) und ges. NaCl-Lösung (10 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (4:1) gereinigt.

Ausbeute: 114 mg (0.311 mmol, 79%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 2:1): $R_f = 0.57$. - ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.48-1.54$ (m, 1 H, CH₂), 1.58-1.64 (m, 2 H, CH₂), 1.84-1.88 (m, 1 H, CH₂), 2.20-2.22 (m, 2 H, CH₂), 2.89 (d, ⁴J = 1.6 Hz, Acetylen-H), 3.02 (s, 3 H, OCH₃), 3.29 (s, 3 H, OCH₃), 3.39 (s, 3 H, OCH₃), 5.15 (s, 2 H, Vinyl-H), 6.43 (d, ³J = 9 Hz, 1 H, Aryl-H), 6.75 (dd, ³J = 9 Hz, ⁴J = 3 Hz, 1 H, Aryl-H), 7.44 (d, ⁴J = 3 Hz, 1 H, Aryl-H), 9.22 (s, 1 H, CHO). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): $\delta = 17.26, 23.53, 30.04$ (-, CH₂), 51.50, 55.21, 55.72 (+, OCH₃), 59.83, 67.31 (×, Oxiran-C), 80.68, 81.03, 81.20 (×, *t*COMe, Acetylen-C), 85.34 (+, Acetylen-CH), 96.60 (×, Acetylen-C), 111.36, 115.66, 116.05, 119.20, 120.74 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 127.62 (×, Aryl-C), 150.48, 154.27 (×, Aryl-COMe), 198.40 (+, CHO). - MS (EI), m/z (%): 366 (6) [M⁺], 337 (23) [M⁺ - CHO], 221 (23), 165 (100) [C₆H₃(OMe)₂CO⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3279$ cm⁻¹ (w, Acetylen), 3001 (w, Aromat, Olefin), 2944, 2834 (s, CH₃, CH₂), 2215, 2094 (w, Acetylen), 1732 (s, C=O), 1223, 1074, 1047 (s, Ether). - C₂₂H₂₂O₅ (366.4): ber. C 72.12, H 6.05; gef. C 71.85, H 6.47.

*1-Bromo-3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)benzol (32)*⁸²

Unter einer Argonatmosphäre wird zu einer Lösung von 3-Bromophenol (25.0 g, 0.145 mol) in abs. CH₂Cl₂ (150 ml) bei 0 °C Imidazol (25.0 g, 0.361 mmol) gegeben. Nach 10 min wird TBSCl (24.0 g, 0.159 mmol) zugegeben und die Lösung für 14 h bei RT gerührt. Anschließend wird mit Diethylether (350 ml) verdünnt und mit ges. NH₄Cl-Lösung (4 × 50 ml), ges. NaHCO₃-Lösung (50 ml) und ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird ohne zusätzliche Reinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute: 40.8 g (0.142 mol, 98%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 6:1): $R_f = 0.82$. - ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.19$ [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.97 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 6.73-6.76 (m, 1 H, Aryl-H), 6.99-7.00 (m, 1 H, Aryl-H), 7.06-7.07 (m, 2 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = -4.48$ [+ , Si(CH₃)₂], 18.16 (×, SiCMe₃), 25.59 [+ , SiC(CH₃)₃], 118.80 (+, Aryl-CH), 122.44 (×, Aryl-CBr), 123.50, 124.45, 130.39 (+, Aryl-CH), 156.51 (×, Aryl-COTBS). - MS (EI), m/z (%): 288 (17) [M⁺, ⁸¹Br], 231 (100) [M⁺ - C₄H₉], 201 (3) [M⁺ - C₄H₉ - 2 CH₃], 157 (4) [M⁺ - OTBS]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3067$ cm⁻¹ (w, Aromat), 2956, 2932 (s, CH₃). - C₁₂H₁₉BrOSi (287.3): Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet.

2-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]boronsäure (33)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Arylbromid **32** (14.2 g, 49.5 mmol) in abs. THF (80 ml) gelöst und bei -78 °C langsam eine 1.6 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (43 ml, 69 mmol) zugetropft. Nach 15 min wird Borsäuretrimethylester (15.4 g, 0.149 mol) zugegeben und für 2 ½ h gerührt, wobei langsam auf -60 °C erwärmt wird. Es wird für weitere 4 h bei RT gerührt und erneut auf 0 °C gekühlt. Zur Reaktionsmischung wird ges. NH₄Cl-Lösung (50 ml) gegeben, nach 5 min filtriert und mit EE (100 ml) verdünnt. Die wäßrige Phase

wird mit EE (50 ml) extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit Wasser (100 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter verm. Druck entfernt und der Rückstand durch FC mit PE/EE (Gradient 10:1→1:1) gereinigt.

Ausbeute: 6.37 g (25.3 mmol, 51%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 3:1): $R_f = 0.33$. - ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.26$ [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 1.03 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 7.04-7.10 (m, 1 H, Aryl-H), 7.34-7.42 (m, 1 H, Aryl-H), 7.66-7.68 (m, 1 H, Aryl-H), 7.78-7.83 (m, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): $\delta = -4.30$ [+ , Si(CH₃)₂], 18.27 (×, SiCMe₃), 25.77 [+ , SiC(CH₃)₃], 124.62, 126.65, 128.55, 129.24 (+, Aryl-CH), 155.43 (×, Aryl-C). - MS (EI), m/z (%): 252 (1) [M⁺], 251 (2) [M⁺ - H], 224 (15), 167 (100). - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3220$ cm⁻¹ (m, OH), 3064 (w, Aromat), 2955, 2931, 2894 (s, CH₃). - C₁₂H₂₁BO₃Si (252.2): Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet.

(2-Methoxyethoxymethoxymethyl)tributylstannan (**34**)⁸⁴

Unter einer Stickstoffatmosphäre wird in abs. THF (75 ml) abs. Diisopropylamin (6.58 g, 65.0 mmol) gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf 0 °C gekühlt und eine 1.6 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (39 ml, 63 mmol) zugetropft. Es wird für 15 min gerührt und Tributylzinnhydrid (14.6 g, 50.0 mmol) zugegeben. Nach weiteren 20 min Rühren bei 0 °C wird Paraformaldehyd (1.58 g, 52.5 mmol) zur Lösung gegeben und für 2 h bei RT gerührt. Die klare Lösung wird mit PE (200 ml) verdünnt und mit Wasser (2 × 75 ml) und ges. NaCl-Lösung (75 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC (90 g Flash-Kieselgel, Gradient PE→PE/EE 6:1) gereinigt. Der Alkohol (unpolare Fraktion, DC PE/EE 6:1, $R_f = 0.30$) wird in abs. CH₂Cl₂ (75 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden N,N-Dimethylanilin (10.6 g, 87.5 mmol) und 2-Methoxyethoxymethylchlorid (7.47 g, 60.0 mmol) zugegeben und für 90 min bei RT gerührt. Die Lösung wird mit PE (200 ml) verdünnt, mit 0.5 M Salzsäure (4 × 50 ml), Phosphatpuffer pH 7 (50 ml) und ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Ausbeute: 14.9 g (50.5 mmol, 73%), farbloses Öl.

3-(2-Methoxyethoxymethoxymethyl)-2-cyclohexen-1-on (**35**)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Stannan **34** (29.8 g, 72.9 mmol) in abs. THF (150 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Es wird langsam eine 1.6 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (46 ml, 73 mmol) zugetropft und für 5 min gerührt. Der vinyloge Ester **6** (9.44 g, 56.1 mmol) wird tropfenweise zur Lösung gegeben und die Reaktionsmischung für 2 ½ h gerührt, wobei die Temperatur langsam auf -60 °C erhöht wird. Anschließend wird für weitere 3 ½ h bei 0 °C gerührt. Die Lösung wird auf ges. NH₄Cl-Lösung (75 ml) gegeben, die wäßrige Phase mit EE (2 × 75 ml) extrahiert, die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser (50 ml) und ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter verm. Druck entfernt und der Rückstand durch FC (Gradient PE→PE/EE 1:2) gereinigt.

Ausbeute: 10.8 g (50.4 mmol, 90%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 1:2): $R_f = 0.41$. - ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.97$ -2.02 (m, 2 H, CH₂), 2.23-2.25 (m, 2 H, CH₂), 2.37-2.39 (m, 2 H, CH₂), 3.36 (s, 3 H, OCH₃), 3.52-3.55 (m, 2 H, OCH₂CH₂O), 3.68-3.70 (m, 2 H, OCH₂CH₂O), 4.15 (s, 2 H, CH₂OMEM), 4.73 (s, 2 H, OCH₂O), 6.08 (t, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, Vinyl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 22.41$, 26.38, 37.74 (-, CH₂), 59.01 (+, OCH₃), 67.13, 68.96 (-, OCH₂CH₂O), 71.68 (-, CH₂OMEM), 95.15 (-, OCH₂O), 124.40 (+, Vinyl-CH), 160.96 (×, Vinyl-C), 199.49 (×, C=O). - MS (EI), m/z (%): 214 (3)

[M⁺], 185 (1), 139 (8) [M⁺ - OC₂H₄OMe], 110 (22), 89 (100) [CH₂OC₂H₄OMe⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2931 cm⁻¹, 2887 (s, CH₃, CH₂), 1674 (s, C=O), 1242, 1175, 1111, 1041 (s, Ether, Acetal). - C₁₁H₁₈O₄ (214.3): ber. C 61.66, H 8.47; gef. C 61.56, H 8.61.

2-Iodo-3-(2-methoxyethoxymethoxymethyl)-2-cyclohexen-1-on (36)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Enon **35** (10.6 g, 49.3 mmol) in einer Mischung aus abs. Pyridin (30 ml) und abs. CCl₄ (30 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wird eine Lösung von Iod (50.0 g, 197 mmol) in einer Mischung aus abs. Pyridin (75 ml) und abs. CCl₄ (75 ml) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und für weitere 26 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit EE (200 ml) verdünnt und mit 20%-iger Na₂S₂O₃-Lösung (3 × 75 ml) gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit EE (3 × 50 ml) zurückextrahiert, die vereinigten org. Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter verm. Druck entfernt und der Rückstand durch FC mit PE/EE (Gradient 4:1→2:1) gereinigt.

Ausbeute: 13.3 g (39.0 mmol, 79%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 2:1): R_f = 0.41. - ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.97-2.02 (m, 2 H, CH₂), 2.59-2.65 (m, 4 H, CH₂), 3.38 (s, 3 H, OCH₃), 3.55-3.57 (m, 2 H, OCH₂CH₂O), 3.71-3.72 (m, 2 H, OCH₂CH₂O), 4.40 (s, 2 H, CH₂OMEM), 4.78 (s, 2 H, OCH₂O). - ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.15, 30.08, 37.03 (-, CH₂), 59.10 (+, OCH₃), 67.32, 71.71 (-, OCH₂CH₂O), 76.15 (-, CH₂OMEM), 95.63 (-, OCH₂O), 104.86 (×, Vinyl-CI), 165.44 (×, Vinyl-C), 191.79 (×, C=O). - MS (EI), m/z (%): 340 (3) [M⁺], 235 (12), 108 (8), 89 (100) [CH₂OC₂H₄OMe⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2933 cm⁻¹, 2884, 2824 (s, CH₃, CH₂), 1684 (s, C=O), 1266, 1164, 1114, 1042 (s, Ether, Acetal). - C₁₁H₁₇IO₄ (340.2): ber. C 38.84, H 5.04; gef. C 38.84, H 5.21.

2-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-3-(2-methoxyethoxymethoxymethyl)-2-cyclohexen-1-on (37)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Iodoenon **36** (7.65 g, 22.5 mmol) in abs. Dioxan (30 ml) gelöst. Es werden Triphenylarsin (1.38 g, 4.50 mmol) und Pd₂(dba)₃•CHCl₃¹³³ (0.582 g, 0.563 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung auf 70 °C erwärmt. Eine Lösung der Boronsäure **33** (6.34 g, 25.1 mmol) in abs. Dioxan (25 ml) und wäßrige Na₂CO₃-Lösung (2.0 M, 25 ml) werden zugetropft. Es wird für 17 h gerührt, auf RT gekühlt und Wasserstoffperoxidlösung (30%-ig, 0.5 ml) zugegeben. Nach 15 min wird die Reaktionsmischung filtriert, mit EE (250 ml) verdünnt und mit Wasser (2 × 50 ml) und ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 8:1→2:1) gereinigt.

Ausbeute: 6.30 g (19.1 mmol, 67%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 2:1): R_f = 0.48. - ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.16 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.99 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.55-1.60 (m, 2 H, CH₂), 2.22-2.27 (m, 4 H, CH₂), 3.08 (s, 3 H, OCH₃), 3.24-3.26 (m, 2 H, OCH₂CH₂O), 3.47-3.49 (m, 2 H, OCH₂CH₂O), 4.02 (s, 2 H, CH₂OMEM), 4.42 (s, 2 H, OCH₂O), 6.80-6.84 (m, 2 H, Aryl-H), 6.91-6.92 (m, 1 H, Aryl-H), 7.10-7.13 (m, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): δ = -4.82 [+ , Si(CH₃)₂], 17.90 (×, SiCMe₃), 21.86 (-, CH₂), 25.41 [+ , SiC(CH₃)₃], 27.32, 38.00 (-, CH₂), 58.19 (+, OCH₃), 66.93, 68.19 (-, OCH₂CH₂O), 71.62 (-, CH₂OMEM), 95.18 (-, OCH₂O), 119.00, 122.06, 123.15, 128.63 (+, Aryl-CH), 136.58, 138.03 (×, Aryl-C, Vinyl-CAr), 153.77, 155.25 (×, Vinyl-

CCH₂OMEM, Aryl-COTBS), 195.66 (×, C=O). - MS (EI), *m/z* (%): 420 (4) [M⁺], 363 (28) [M⁺ - C₄H₉], 331 (24) [M⁺ - CH₂OC₂H₄OMe], 315 (21) [M⁺ - OCH₂OC₂H₄OMe], 289 (54) [M⁺ - OTBS], 89 (100) [CH₂OC₂H₄OMe⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2930 cm⁻¹, 2885, 2859 (s, CH₃, CH₂), 1677 (s, C=O), 1272, 1165, 1112, 1043 (s, Ether, Acetal). - C₂₃H₃₆O₅Si (420.6): ber. C 65.68, H 8.63; gef. C 65.52, H 8.81.

2-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-3-(2-methoxyethoxymethoxymethyl)-1-(2-trimethylsilyl-1-ethinyl)-2-cyclohexen-1-ol (38)

Unter einer Argonatmosphäre wird Trimethylsilylacetylen¹³⁰ (256 mg, 2.61 mmol) in abs. THF (10 ml) gelöst. Es wird auf -45 °C gekühlt, eine 1.6 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (1.6 ml, 2.5 mmol) zugetropft und für 40 min bei -45 °C gerührt. Anschließend wird auf -78 °C gekühlt. Eine Lösung des Arylenons **37** (0.997 g, 2.37 mmol) in abs. THF (5 ml) wird langsam zur Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wird für 14 h gerührt, wobei langsam auf RT erwärmt wird. Anschließend wird die Lösung auf Phosphatpuffer pH 7 (5 ml) gegeben und mit Diethylether (200 ml) verdünnt. Die org. Phase wird mit Wasser (20 ml) und ges. NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 5:1→3:1) gereinigt.

Ausbeute: 1.03 g (1.99 mmol, 84%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 2:1): *R_f* = 0.67. - ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.14 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.16 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 1.00 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.65-1.80 (m, 1 H, CH₂), 1.88-1.93 (m, 1 H, CH₂), 2.07-2.12 (m, 2 H, CH₂), 2.17-2.26 (m, 1 H, CH₂), 2.28-2.33 (m, 1 H, CH₂), 3.09 (s, 3 H, OCH₃), 3.25-3.30 (m, 2 H, OCH₂CH₂O), 3.45-3.53 (m, 2 H, OCH₂CH₂O), 3.83 (d, ²*J* = 11 Hz, 1 H, CH₂OMEM), 3.87 (d, ²*J* = 11 Hz, 1 H, CH₂OMEM), 4.45 (s, OCH₂O), 6.81-6.83 (m, 1 H, Aryl-H), 7.11 (s, b, 2 H, Aryl-H), 7.17-7.21 (m, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): δ = -4.30 [+ , Si(CH₃)₂], -0.03 [+ , Si(CH₃)₃], 18.36 (×, SiCMe₃), 19.56 (-, CH₂), 25.87 [+ , SiC(CH₃)₃], 27.47, 38.60 (-, CH₂), 58.61 (+, OCH₃), 67.13 (-, OCH₂CH₂O), 68.79 (×, COH), 69.15 (-, OCH₂CH₂O), 72.11 (-, CH₂OMEM), 89.42 (×, Acetylen-C), 95.39 (-, OCH₂O), 110.32 (×, Acetylen-C), 119.28, 123.03, 124.36, 129.00 (+, Aryl-CH), 134.39, 138.78, 139.31 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 155.61 (×, Aryl-COTBS). - MS (EI), *m/z* (%): 518 (1) [M⁺], 500 (2) [M⁺ - H₂O], 461 (3) [M⁺ - C₄H₉], 429 (6) [M⁺ - CH₂OC₂H₄OMe], 89 (39) [CH₂OC₂H₄OMe⁺], 73 (100) [Me₃Si⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3430 cm⁻¹ (m, OH), 3062 (w, Aromat), 2931, 2885, 2859 (s, CH₃, CH₂), 2163 (m, Acetylen), 1251, 1180, 1110, 1050 (s, Ether, Acetal). - C₂₈H₄₆O₅Si₂ (518.8): ber. C 64.82, H 8.94; gef. C 64.73, H 8.84.

2-{2-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-1-methoxy-3-(2-methoxyethoxymethoxymethyl)-2-cyclohexenyl}-1-ethinyl(trimethyl)silan (39)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Alkohol **38** (0.824 g, 1.59 mmol) in abs. THF (20 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wird vorsichtig NaH (57 mg, 2.4 mmol) zugegeben und für 10 min gerührt. Zur Reaktionsmischung werden DMEU (0.544 g, 4.76 mmol) und MeI (0.902 g, 6.35 mmol) getropft. Es wird für 3 h bei RT gerührt. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und vorsichtig Phosphatpuffer pH 7 (10 ml) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird mit Diethylether (150 ml) verdünnt, die org. Phase mit Wasser (2 × 20 ml) und ges. NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 6:1→3:1)

gereinigt. Neben dem Ether **39** erhält man 135 mg (0.293 mmol, 18%) des desilylierten Acetylens **40**.

Ausbeute: 0.668 g (1.25 mmol, 79%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 2:1): $R_f = 0.79$. - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.11$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.18, 0.19 [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.01 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.69-1.72 (m, 1 H, CH_2), 1.78-1.81 (m, 1 H, CH_2), 1.95-2.00 (m, 1 H, CH_2), 2.07-2.11 (m, 1 H, CH_2), 2.20-2.31 (m, 2 H, CH_2), 3.10 (s, 3 H, CH_2OCH_3), 3.27 (s, 3 H, $t\text{COCH}_3$), 3.28-3.30 (m, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.51-3.53 (m, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.93 (s, 2 H, CH_2OMEM), 4.48 (s, 2 H, OCH_2O), 6.80-6.82 (m, 1 H, Aryl-H), 7.10-7.13 (m, 1 H, Aryl-H), 7.16-7.17 (m, 1 H, Aryl-H), 7.21-7.22 (m, 1 H, Aryl-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.30$, -4.25 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], -0.03 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 18.41 (\times , SiCMe_3), 18.58 (-, CH_2), 25.94 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 27.53, 34.08 (-, CH_2), 51.30 (+, $t\text{COCH}_3$), 58.62 (+, CH_2OCH_3), 67.13, 69.14 (-, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 72.10 (-, CH_2OMEM), 74.79 (\times , $t\text{COMe}$), 92.30 (\times , Acetylen-C), 95.34 (-, OCH_2O), 106.90 (\times , Acetylen-C), 118.76, 122.94, 124.52, 128.30 (+, Aryl-CH), 135.08, 138.03, 140.81 (\times , Aryl-C, Vinyl-C), 151.13 (\times , Aryl-COTBS). - MS (EI), m/z (%): 532 (1) [M^+], 517 (3) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 502 (2) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$], 475 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 443 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe}$], 394 (58), 89 (50) [$\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe}^+$], 73 (100) [Me_3Si^+]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3062 \text{ cm}^{-1}$ (w, Aromat), 2932, 2885, 2860 (s, CH_3 , CH_2), 2165 (w, Acetylen), 1251, 1178, 1111, 1046 (s, Ether, Acetal). - $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_5\text{Si}_2$ (532.8): ber. C 65.37, H 9.08; gef. C 65.37, H 9.18.

2-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-3-(1-ethinyl)-3-methoxy-1-(2-methoxyethoxy-methoxymethyl)-1-cyclohexen (40) und *3-[6-(1-ethinyl)-6-methoxy-2-(2-methoxyethoxy-methoxymethyl)-1-cyclohexenyl]phenol (41)*

Desilylierung mit K_2CO_3 : Unter einer Argonatmosphäre wird das Acetylen **39** (141 mg, 0.265 mmol) in $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (8 ml, 1:1) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wird K_2CO_3 (73 mg, 0.53 mmol) zugegeben und auf RT erwärmt. Nach 3 h wird mit Phosphatpuffer pH 7 (5 ml) neutralisiert und die Reaktionsmischung mit CH_2Cl_2 (15 ml) verdünnt. Die wäßrige Phase wird mit CH_2Cl_2 (2 \times 15 ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 4:1 \rightarrow 1:1) gereinigt. Ausbeute: 75 mg (0.16 mmol, 61%).

Als Nebenprodukt wird das Phenol **41** (35 mg, 0.10 mmol, 38%) isoliert, farbloses Öl. - DC (PE/EE, 2:1): $R_f = 0.30$. - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.66$ -1.79 (m, 2 H, CH_2), 1.94-2.03 (m, 2 H, CH_2), 2.15 (s, 1 H, Acetylen-H), 2.21-2.24 (m, 2 H, CH_2), 3.06 (s, 3 H, CH_2OCH_3), 3.19 (s, 3 H, $t\text{COCH}_3$), 3.21-3.27 (m, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.43-3.50 (m, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.86 (d, $^2J = 10.0 \text{ Hz}$, 1 H, CH_2OMEM), 3.93 (d, $^2J = 10.0 \text{ Hz}$, 1 H, CH_2OMEM), 4.44 (d, $^2J = 6.6 \text{ Hz}$, 1 H, OCH_2O), 4.46 (d, $^2J = 6.6 \text{ Hz}$, 1 H, OCH_2O), 5.82 (s, b, 1 H, OH), 6.73-6.74 (m, 1 H, Aryl-H), 7.06-7.14 (m, 3 H, Aryl-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.65$, 27.53, 34.53 (-, CH_2), 51.33 (+, $t\text{COCH}_3$), 58.52 (+, CH_2OCH_3), 67.05, 69.24 (-, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 72.04 (-, CH_2OMEM), 74.41 (\times , $t\text{COMe}$), 76.13 (+, Acetylen-CH), 84.27 (\times , Acetylen-C), 95.07 (-, OCH_2O), 114.49, 118.35, 122.91, 128.67 (+, Aryl-CH), 134.91, 138.36, 140.33 (\times , Aryl-C, Vinyl-C), 156.11 (\times , Aryl-COH). - MS (EI), m/z (%): 346 (2) [M^+], 240 (56), 225 (50) [$\text{M}^+ - \text{MeOH} - \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe}$], 209 (100) [$\text{M}^+ - \text{MeOH} - \text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe}$], 89 (33)

[CH₂OC₂H₄OMe⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3283 cm⁻¹ (s, OH), 3063 (w, Aromat), 2936, 2885 (s, CH₃, CH₂), 2104 (w, Acetylen), 1241, 1199, 1109, 1045 (s, Phenol, Ether, Acetal). - C₂₀H₂₆O₅ (346.4): Auf eine Elementaranalyse wurde aufgrund der geringen Substanzmenge verzichtet.

Desilylierung mit AgNO₃/KCN: Unter einer Argonatmosphäre wird das Acetylen **39** (401 mg, 0.753 mmol) in THF/EtOH/Wasser (15 ml, 4:1:1) gelöst. Zu der 0 °C kalten Lösung wird AgNO₃ (511 mg, 3.01 mmol) zugegeben, für 20 min gerührt und anschließend KCN (343 mg, 5.27 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und für 1 h gerührt. Es wird mit Diethylether (200 ml) verdünnt und mit Wasser (2 × 20 ml) und ges. NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (4:1) gereinigt.

Ausbeute: 346 mg **40** (0.751 mmol, 100%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 2:1): R_f = 0.50. - ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.16 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 1.00 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.71-1.77 (m, 2 H, CH₂), 1.94-2.02 (m, 2 H, CH₂), 2.11 (s, 1 H, Acetylen-H), 2.22-2.26 (m, 2 H, CH₂), 3.10 (s, 3 H, CH₂OCH₃), 3.19 (s, 3 H, *t*COCH₃), 3.26-3.30 (m, 2 H, OCH₂CH₂O), 3.50-3.52 (m, 2 H, OCH₂CH₂O), 3.88 (d, ²*J* = 11.0 Hz, 1 H, CH₂OMEM), 3.91 (d, ²*J* = 11.0 Hz, 1 H, CH₂OMEM), 4.47 (s, 2 H, OCH₂O), 6.80-6.82 (m, 1 H, Aryl-H), 7.09-7.13 (m, 2 H, Aryl-H), 7.17-7.19 (m, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): δ = -4.29 [+ , Si(CH₃)₂], 18.41 (×, SiCMe₃), 18.68 (-, CH₂), 25.93 [+ , SiC(CH₃)₃], 27.48, 34.45 (-, CH₂), 51.30 (+, *t*COCH₃), 58.62 (+, CH₂OCH₃), 67.13, 69.04 (-, OCH₂CH₂O), 72.10 (-, CH₂OMEM), 74.36 (×, *t*COMe), 75.95 (+, Acetylen-CH), 84.37 (×, Acetylen-C), 95.33 (-, OCH₂O), 119.01, 122.88, 124.41, 128.51 (+, Aryl-CH), 135.24, 137.89, 140.43 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 155.18 (×, Aryl-COTBS). - MS (EI), *m/z* (%): 460 (1) [M⁺], 413 (3) [M⁺ - MeOH - CH₃], 354 (90), 89 (100)

[CH₂OC₂H₄OMe⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3282 cm⁻¹ (m, Acetylen), 2932, 2884, 2859 (s, CH₃, CH₂), 2096 (w, Acetylen), 1254, 1179, 1110, 1048 (s, Ether, Acetal). - C₂₆H₄₀O₅Si (460.7): ber. C 67.79, H 8.75; gef. C 67.54, H 8.62.

(Z)-6-{2-[3-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-1-methoxy-3-(2-methoxyethoxymethoxymethyl)-2-cyclohexenyl}-3-hexen-1,5-diinyl(trimethyl)silan (**42**)

Unter einer Argonatmosphäre werden das Acetylen **40** (345 mg, 0.749 mmol), Pd₂(dba)₃•CHCl₃¹³³ (39 mg, 37 μmol), CuI (21 mg, 0.11 mmol) und abs. *n*-Butylamin (274 mg, 3.74 mmol) in entgastem, abs. Benzol (10 ml) gelöst. Es wird das Vinylchlorid **16** (143 mg, 0.899 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 17 h bei RT gerührt. Anschließend wird mit Diethylether (200 ml) verdünnt, mit Wasser (3 × 25 ml) und ges. NaCl-Lösung (25 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (8:1) gereinigt.

Ausbeute: 348 mg (0.597 mmol, 80%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 4:1): R_f = 0.48. - ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.17 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.18/0.19 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 1.01 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.81-1.89 (m, 2 H, CH₂), 2.07-2.12 (m, 1 H, CH₂), 2.16-2.20 (m, 1 H, CH₂), 2.30-2.33 (m, 2 H, CH₂), 3.10 (s, 3 H, CH₂OCH₃), 3.27-3.31 (m, 2 H, OCH₂CH₂O), 3.33 (s, 3 H, *t*COCH₃), 3.53-3.55 (m, 2 H, OCH₂CH₂O), 3.94 (m, 2 H, CH₂OMEM), 4.49 (s, 2 H, OCH₂O), 5.48 (s, 2 H, Vinyl-H), 6.78-6.82 (m, 1 H, Aryl-H),

7.10-7.14 (m, 1 H, Aryl-H), 7.17-7.21 (m, 2 H, Aryl-H). - ^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6): δ = -4.27, [+], $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, -0.14 [+], $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 18.41 (\times , SiCMe_3), 19.16 (-, CH_2), 25.94 [+], $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$, 27.63, 35.02 (-, CH_2), 51.78 (+, $t\text{COCH}_3$), 58.64 (+, CH_2OCH_3), 67.61, 69.08 (-, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 72.12 (-, CH_2OMEM), 75.26 (\times , $t\text{COMe}$), 85.76 (\times , Acetylen-C), 95.38 (-, OCH_2O), 98.67, 102.59, 102.99 (\times , Acetylen-C), 119.03, 119.57, 120.53, 122.90, 128.56 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 135.12, 138.20, 140.48 (\times , Aryl-C, Vinyl-C), 155.21 (\times , Aryl-COTBS). - MS (EI), m/z (%): 582 (1) [M^+], 550 (3) [M^+ - MeOH], 493 (5) [M^+ - $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe}$], 476 (100), 461 (28) [M^+ - $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe}$ - MeOH], 89 (18) [$\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe}^+$], 73 (74) [Me_3Si^+]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3026 cm^{-1} (w, Aromat, Olefin), 2932, 2884, 2860 (s, CH_3 , CH_2), 2148 (w, Acetylen), 1251, 1179, 1112, 1047 (s, Ether, Acetal). - $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_5\text{Si}_2$ (582.9): ber. C 68.00, H 8.65; gef. C 68.13, H 8.71.

2-[3-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-3-oxo-1-cyclohexenylmethoxymethylacetat (**45**)
und 2-[3-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-3-oxo-1-cyclohexenylmethylacetat (**46**)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Acetal **37** (6.17 g, 14.7 mmol) in Ac_2O (75 ml) gelöst und auf -45°C gekühlt. Es wird FeCl_3 (119 mg, 0.733 mmol) zugegeben und für 3 h gerührt. Die Lösung wird mit ges. Na_2CO_3 -Lösung (4×60 ml) und ges. NaCl -Lösung (40 ml) gewaschen. Die vereinigten org. Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 3:1 \rightarrow 2:1) gereinigt. Die Acetate **45** und **46** lassen sich chromatographisch nicht trennen und werden als Gemisch im Verhältnis 6:1 isoliert. Ausbeute: 1.74 g (ca. 4.31 mmol, ca. 29%). Darüber hinaus werden 4.24 g der Ausgangsverbindung **37** und der Acetate **45** und **46** als Mischfraktion zurückgewonnen und erneut umgesetzt: Unter einer Argonatmosphäre wird die Mischung der Verbindungen **37**, **45** und **46** in AcO_2 (30 ml) gelöst und auf -40°C gekühlt. Es wird FeCl_3 (75 mg, 0.462 mmol) zugegeben, für 3 h bei -40°C gerührt und anschließend über einen Zeitraum von 90 min auf -10°C erwärmt. Die wäßrige Aufarbeitung und chromatographische Reinigung erfolgt wie oben beschrieben. Ausbeute (für beide Umsetzungen zusammengefaßt): 4.38 g **45** und **46** (6:1, ca. 10.8 mmol, ca. 74%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 4:1): R_f = 0.60.

Spektroskopische Daten für das Acetat **45**: ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.15 [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.99 [s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.45-1.56 (m, 2 H, CH_2), 1.58 [s, 3 H, $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$], 2.14-2.21 (m, 4 H, CH_2), 3.98 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OAc}$), 4.92 (s, 2 H, OCH_2O), 6.73-6.77 (m, 1 H, Aryl-H), 6.81-6.84 (m, 1 H, Aryl-H), 6.86-6.87 (m, 1 H, Aryl-H), 7.08-7.12 (m, 1 H, Aryl-H). - ^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6): δ = -4.38 [+], $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, 18.34 (\times , SiCMe_3), 20.35 [+], $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, 22.19 (-, CH_2), 25.84 [+], $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$, 27.49, 38.36 (-, CH_2), 70.57 (-, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OAc}$), 88.57 (-, OCH_2O), 119.57, 122.41, 123.48, 129.15 (+, Aryl-CH), 136.76, 138.75 (\times , Aryl-C, Vinyl-C_{Ar}), 152.93 (\times , Vinyl-C $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OAc}$), 155.76 (\times , Aryl-COTBS), 169.32 (\times , COOMe), 195.97 (\times , C=O). - MS (EI), m/z (%): 347 (30) [M^+ - C_4H_9], 332 (4) [M^+ - C_4H_9 - CH_3], 317 (11) [M^+ - C_4H_9 - 2 CH_3], 117 (100). - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3062 cm^{-1} (w, Aromat), 2955, 2931, 2859 (s, CH_3 , CH_2), 1747 (s, Ester), 1681 (s, Enon), 1272, 1161, 1113 (s, Ether, Acetal). - $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{Si}$ (404.6).

Spektroskopische Daten für das Acetat **46**: ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.15 [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.99 [s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.45-1.56 (m, 2 H, CH_2), 1.60 [s, 3 H, $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$], 2.14-2.21 (m, 4 H, CH_2), 4.53 (s, CH_2OAc), 6.73-6.77 (m, 1 H, Aryl-H), 6.81-6.84 (m, 1

H, Aryl-H), 6.86-6.87 (m, 1 H, Aryl-H), 7.08-7.12 (m, 1 H, Aryl-H). - ^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6): δ = -4.38 [+ , Si(CH₃)₂], 18.34 (×, SiCMe₃), 20.09 [+ , OC(O)CH₃], 22.07 (-, CH₂), 25.84 [+ , SiC(CH₃)₃], 27.25, 38.19 (-, CH₂), 64.81 (-, CH₂OAc), 119.73, 122.32, 123.41, 129.26 (+, Aryl-CH), 136.76, 138.75 (×, Aryl-C, Vinyl-C_{Ar}), 152.93 (×, Vinyl-CCH₂OAc), 155.76 (×, Aryl-COTBS), 169.32 (×, COOMe), 195.97 (×, C=O). - MS (EI), m/z (%): 317 (30) [M^+ - C₄H₉]. - C₂₁H₃₀O₄Si (374.6): Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet.

2-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-3-hydroxy-3-(2-trimethylsilyl-1-ethinyl)-1-cyclohexenylmethoxymethylacetat (49) und *2-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-3-hydroxy-3-(2-trimethylsilyl-1-ethinyl)-1-cyclohexenylmethylacetat (50)*

Unter einer Argonatmosphäre wird Trimethylsilylacetylen¹³⁰ (107 mg, 1.09 mmol) in abs. THF (5 ml) gelöst. Es wird auf -50 °C gekühlt, eine 1.6 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (0.7 ml, 1 mmol) zugetropft und für 1 h bei -50 bis -45 °C gerührt. Anschließend wird auf -78 °C gekühlt und eine Lösung der Arylenone **45** und **46** (0.367 g, 6:1, ca. 0.907 mmol) in abs. THF (4 ml) langsam zur Lösung getropft und für 2 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Diethylether (70 ml) verdünnt und mit Wasser (2 × 20 ml) und ges. NaCl-Lösung (15 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (10:1) gereinigt. Die Alkohole **49** und **50** lassen sich chromatographisch nicht trennen und werden als Gemisch im Verhältnis 5:1 isoliert. Ausbeute: 404 mg (ca. 0.804 mmol, ca. 89%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 2:1): R_f = 0.79.

Spektroskopische Daten für den Alkohol **49**: ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.14 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.16 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 1.00 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.62 [s, 3 H, OC(O)CH₃], 1.64-1.74 (m, 1 H, CH₂), 1.83-1.91 (m, 1 H, CH₂), 1.99-2.06 (m, 1 H, CH₂), 2.11-2.16 (m, 2 H, CH₂), 2.24-2.29 (m, 1 H, CH₂), 3.82 (d, 2J = 11 Hz, 1 H, CH₂OCH₂OAc), 3.86 (d, 2J = 11 Hz, 1 H, CH₂OCH₂OAc), 4.98 (d, 2J = 6.1 Hz, 1 H, OCH₂O), 5.00 (d, 2J = 6.1 Hz, 1 H, OCH₂O), 6.81-6.83 (m, 1 H, Aryl-H), 6.99-7.10 (m, 2 H, Aryl-H), 7.20-7.31 (m, 1 H, Aryl-H). - ^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6): δ = -4.32 [+ , Si(CH₃)₂], -0.05 [+ , Si(CH₃)₃], 18.35 (×, SiCMe₃), 19.48 (-, CH₂), 20.50 [+ , OC(O)CH₃], 25.85 [+ , SiC(CH₃)₃], 27.16, 38.50 (-, CH₂), 68.72 (×, COH), 71.20 (-, CH₂OCH₂OAc), 88.65 (-, OCH₂O), 89.64, 110.07 (×, Acetylen-C), 119.39, 122.95, 124.24, 129.07 (+, Aryl-CH), 133.58, 139.02, 139.43 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 155.67 (×, Aryl-COTBS), 169.37 (×, C=O). - MS (EI), m/z (%): 427 (8) [M^+ - C₄H₉ - H₂O], 415 (35) [M^+ - C₄H₉ - 2 CH₃], 397 (62) [M^+ - C₄H₉ - 2 CH₃ - H₂O], 117 (100), 73 (60) [Me₃Si⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3458 cm⁻¹ (s, OH), 3019 (w, Aromat), 2957, 2932, 2860 (s, CH₃, CH₂), 2162 (w, Acetylen), 1740 (s, C=O), 1251, 1161, 1118 (s, Ether, Acetal). - C₂₇H₄₂O₅Si₂ (502.8).

Spektroskopische Daten für den Alkohol **50**: ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.14 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.16 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 1.00 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.59 [s, 3 H, OC(O)CH₃], 1.64-1.74 (m, 1 H, CH₂), 1.83-1.91 (m, 1 H, CH₂), 1.99-2.06 (m, 1 H, CH₂), 2.11-2.16 (m, 2 H, CH₂), 2.24-2.29 (m, 1 H, CH₂), 4.42 (s, 2 H, CH₂OAc), 6.81-6.83 (m, 1 H, Aryl-H), 6.99-7.10 (m, 2 H, Aryl-H), 7.20-7.31 (m, 1 H, Aryl-H). - C₂₆H₄₀O₄Si₂ (472.8): Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet.

2-[3-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-3-methoxy-3-(2-trimethylsilyl-1-ethinyl)-1-cyclohexenylmethoxymethylacetat (**51**), 2-[3-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-3-methoxy-3-(2-trimethylsilyl-1-ethinyl)-1-cyclohexenylmethoxyacetat (**52**) und 2-[3-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-2-(1-methoxy-3-methoxymethyl-2-cyclohexenyl)-1-ethinyl(trimethyl)silan (**53**)

Unter einer Argonatmosphäre werden die Alkohole **49** und **50** (400 mg, 5:1, ca. 0.796 mmol) in abs. THF (5 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wird vorsichtig NaH (38 mg, 1.6 mmol) zugegeben und für 30 min gerührt. Zur Reaktionsmischung werden abs. DMEU (272 mg, 2.39 mmol) und MeI (452 mg, 3.18 mmol) getropft. Es wird für 90 min bei 0 °C und für weitere 11 ½ h bei RT gerührt. Die Lösung wird mit Diethylether (75 ml) verdünnt, mit Wasser (2 × 20 ml), Phosphatpuffer pH 7 (10 ml) und ges. NaCl-Lösung (10 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (15:1) gereinigt. Als Nebenprodukt wird das Acetal **53** zusammen mit dem Acetat **52** isoliert, die sich chromatographisch nicht trennen lassen (Verhältnis 1:2).

Analytische Daten für das Acetat **51**: Ausbeute: 53 mg (0.10 mmol, 13%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 4:1): $R_f = 0.52$. - ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.11$ [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.18, 0.19 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 1.01 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.63 [s, 3 H, OC(O)CH₃], 1.65-1.68 (m, 2 H, CH₂), 1.91-1.97 (m, 1 H, CH₂), 2.02-2.11 (m, 1 H, CH₂), 2.13-2.23 (m, 2 H, CH₂), 3.25 (s, 3 H, *t*COCH₃), 3.90 (d, ²*J* = 11 Hz, 1 H, CH₂OCH₂OAc), 3.94 (d, ²*J* = 11 Hz, 1 H, CH₂OCH₂OAc), 5.00 (d, ²*J* = 6 Hz, 1 H, OCH₂O), 5.02 (d, ²*J* = 6 Hz, 1 H, OCH₂O), 6.80-6.82 (m, 1 H, Aryl-H), 7.11-7.12 (m, 2 H, Aryl-H), 7.17-7.18 (m, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): $\delta = -4.31$, -4.25 [+], Si(CH₃)₂], -0.04 [+], Si(CH₃)₃], 18.41 (×, SiCMe₃), 18.48 (-, CH₂), 20.50 [+], OC(O)CH₃], 25.92 [+], SiC(CH₃)₃], 27.21, 34.02 (-, CH₂), 51.31 (+, *t*COCH₃), 71.22 (-, CH₂OCH₂OAc), 74.71 (×, *t*COMe), 88.65 (-, OCH₂O), 92.47, 106.68 (×, Acetylen-C), 118.88, 122.87, 124.43, 128.37 (+, Aryl-CH), 134.24, 138.71, 140.55 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 155.20 (×, Aryl-COTBS), 169.40 (×, C=O). - MS (EI), *m/z* (%): 501 (2) [M⁺ - CH₃], 457 (2) [M⁺ - OAc], 443 (4) [M⁺ - CH₂OAc], 427 (14) [M⁺ - OCH₂OAc], 413 (20) [M⁺ - CH₂OCH₂OAc], 397 (100) [M⁺ - OCH₂OAc - 2 CH₃], 117 (86), 73 (55) [Me₃Si⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3062$ cm⁻¹ (w, Aromat), 2955, 2933, 2859 (s, CH₃, CH₂), 2165 (w, Acetylen), 1743 (s, C=O), 1251, 1160, 1112 (s, Ether, Acetal). - C₂₈H₄₄O₅Si₂ (516.8): Auf eine Elementaranalyse wurde aufgrund der geringen Substanzmenge verzichtet.

Analytische Daten für das Acetat **52** und das Acetal **53**: Ausbeute: 214 mg (2:1, ca. 0.414 mmol, ca. 55%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 4:1): $R_f = 0.55$.

Spektroskopische Daten für das Acetat **52**: ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.10$ [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.18 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 1.01 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.61 [s, 3 H, OC(O)CH₃], 1.63-1.82 (m, 2 H, CH₂), 1.94-2.08 (m, 2 H, CH₂), 2.22-2.27 (m, 2 H, CH₂), 3.25 (s, 3 H, *t*COCH₃), 4.49 (d, ²*J* = 12.0 Hz, 1 H, CH₂OAc), 4.53 (d, ²*J* = 12.0 Hz, 1 H, CH₂OAc), 6.80-6.82 (m, 1 H, Aryl-H), 7.11-7.14 (m, 2 H, Aryl-H), 7.17-7.20 (m, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): $\delta = -4.29$ [+], Si(CH₃)₂], -0.07 [+], Si(CH₃)₃], 18.39 (-, CH₂), 20.32 [+], OC(O)CH₃], 25.92 [+], SiC(CH₃)₃], 27.15, 33.89 (-, CH₂), 51.35 (+, *t*COCH₃), 65.67 (-, CH₂OAc), 74.34 (×, *t*COMe), 92.65 (×, Acetylen-C), 106.48 (×, Acetylen-C), 119.11, 122.85, 124.24, 128.29 (+, Aryl-CH), 132.97, 139.57, 140.23 (×,

Aryl-C, Vinyl-C), 155.27 (\times , Aryl-COTBS), 169.69 (\times , C=O). - MS (EI), m/z (%): 486 (1) $[M^+]$, 471 (3) $[M^+ - CH_3]$. - $C_{27}H_{42}O_4Si_2$ (486.8).

Spektroskopische Daten für das Acetal **53**: 1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.11 [s, 9 H, $Si(CH_3)_3$], 0.17 [s, 6 H, $Si(CH_3)_2$], 1.01 [s, 9 H, $SiC(CH_3)_3$], 1.63-1.82 (m, 2 H, CH_2), 1.94-2.08 (m, 2 H, CH_2), 2.22-2.27 (m, 2 H, CH_2), 3.08 (s, 3 H, CH_2OCH_3), 3.27 (s, 3 H, $tCOCH_3$), 3.88 (d, 2J = 11.0 Hz, 1 H, CH_2OMOM), 3.92 (d, 2J = 11.0 Hz, 1 H, CH_2OMOM), 4.36 (s, 2 H, OCH_2O), 6.80-6.82 (m, 1 H, Aryl-H), 7.11-7.14 (m, 2 H, Aryl-H), 7.17-7.20 (m, 1 H, Aryl-H). - ^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6): δ = -4.33 [+ , $Si(CH_3)_2$], -0.03 [+ , $Si(CH_3)_3$], 18.60 (-, CH_2), 25.92 [+ , $SiC(CH_3)_3$], 27.51, 34.11 (-, CH_2), 51.35 (+, $tCOCH_3$), 54.85 (+, CH_2OCH_3), 69.01 (-, CH_2OMOM), 74.80 (\times , $tCOMe$), 92.34 (\times , Acetylen-C), 96.22 (-, OCH_2O), 106.90 (\times , Acetylen-C), 118.78, 122.96, 124.49, 128.53 (+, Aryl-CH), 135.01, 138.11, 140.79 (\times , Aryl-C, Vinyl-C), 155.16 (\times , Aryl-COTBS). - MS (EI), m/z (%): 488 (3) $[M^+]$, 473 (3) $[M^+ - CH_3]$, 456 (1) $[M^+ - MeOH]$. - $C_{27}H_{44}O_4Si_2$ (488.8): Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet.

2-[3-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-3-hydroxymethyl-2-cyclohexen-1-on (**44**) und 10-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-1,2,3,4,5,7-hexahydrodibenzo[*c,e*]oxepin-1-on (**47**)

Aus dem Acetal **37**: Unter einer Argonatmosphäre wird das Acetal **37** (256 mg, 0.609 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (6 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wird Zinkbromid (274 mg, 1.22 mmol) zugegeben und für 7 ½ h bei 0 °C und für weitere 84 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Diethylether (60 ml) verdünnt und mit ges. NaCl-Lösung (2 \times 20 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 6:1 \rightarrow 2:1) gereinigt. Ausbeute: 38 mg **44** (0.11 mmol, 19%).

Als Nebenprodukt wird das Oxepin **47** erhalten. Ausbeute: 32 mg (93 μ mol, 15%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 2:1): R_f = 0.58. - 1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = 0.26 [s, 6 H, $Si(CH_3)_2$], 1.02 [s, 9 H, $SiC(CH_3)_3$], 1.33-1.40 (m, 2 H, CH_2), 1.42-1.49 (m, 2 H, CH_2), 1.89-1.95 (m, 2 H, CH_2), 3.62 (s, 2 H, Aryl- CH_2O), 4.29 (s, 2 H, Allyl- CH_2O), 6.86 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 2.5 Hz, 1 H, Aryl-H), 7.02 (d, 3J = 8.2 Hz, 1 H, Aryl-H), 7.56 (d, 4J = 2.5 Hz, 1 H, Aryl-H). - ^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6): δ = -4.29 [+ , $Si(CH_3)_2$], 18.44 (\times , $SiCMe_3$), 22.31 (-, CH_2), 25.89 [+ , $SiC(CH_3)_3$], 30.71, 38.43 (-, CH_2), 67.33, 67.90 (-, CH_2OCH_2), 120.28, 122.07 (+, Aryl-CH), 130.30 (\times , Aryl-C, Vinyl-C), 130.52 (+, Aryl-CH), 137.01, 137.50 (\times , Aryl-C, Vinyl-C), 154.11, 155.75 (\times , Vinyl- CCH_2O , Aryl-COTBS), 195.53 (\times , C=O). - MS (EI), m/z (%): 344 (34) $[M^+]$, 287 (53) $[M^+ - C_4H_9]$, 272 (21) $[M^+ - CH_3 - C_4H_9]$, 259 (100) $[M^+ - C_4H_9 - C_2H_4]$. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2959 cm^{-1} , 2860 (s, CH_3 , CH_2), 1678 (s, C=O), 1283, 1244 (s, Ether). - $C_{20}H_{28}O_3Si$ (344.5): Auf eine Elementaranalyse wurde aufgrund der geringen Substanzmenge verzichtet.

Aus den Acetaten **45** und **46**: Unter einer Argonatmosphäre werden in abs. MeOH (40 ml) die Acetate **45** und **46** (3.46 g, 6:1, ca. 8.55 mmol) gelöst. Es wird auf 0 °C gekühlt und $LiOH \cdot H_2O$ (359 mg, 8.55 mmol) zugegeben und für 45 min gerührt. Es wird mit Diethylether (200 ml) verdünnt und mit Wasser (40 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 4:1 \rightarrow 2:1) gereinigt.

Ausbeute: 2.41 g (7.25 mmol, 85%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 2:1): $R_f = 0.23$. - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.16$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.00 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.51-1.56 (m, 2 H, CH_2), 2.17-2.20 (m, 2 H, CH_2), 2.21-2.22 (m, 2 H, CH_2), 3.89 (s, 2 H, CH_2OH), 6.70-6.72 (m, 1 H, Aryl-H), 6.82-6.86 (m, 2 H, Aryl-H), 7.09-7.12 (m, 1 H, Aryl-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.35$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 18.35 (\times , SiCMe_3), 22.28 (-, CH_2), 25.86 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 27.04, 38.38 (-, CH_2), 63.52 (-, CH_2OH), 119.39, 122.45, 123.52, 129.13 (+, Aryl-CH), 137.01, 137.07 (\times , Aryl-C, Vinyl-CAr), 155.73 (\times , Aryl-COTBS), 157.30 (\times , Vinyl-C CH_2OH), 196.64 (\times , C=O). - MS (EI), m/z (%): 332 (92) [M^+], 299 (3) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$], 276 [$\text{M} + \text{H}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 257 (100) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_4\text{H}_9$], 229 (48), 75 (59). - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3426$ cm^{-1} (s, OH), 3028 (w, Aromat), 2954, 2930, 2858 (s, CH_3 , CH_2), 1659 (s, C=O), 1018 (s, Alkohol). - $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}$ (332.5): ber. C 68.63, H 8.49; gef. C 68.64, H 8.73.

2-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-3-oxo-1-cyclohexenylmethylpivalat (54)

Aus dem Alkohol 44: Unter einer Argonatmosphäre wird der Alkohol **44** (2.27 g, 6.59 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (40 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden abs. Pyridin (2.80 g, 35.4 mmol) und nach 5 min Pivaloylchlorid (0.982 g, 8.15 mmol) zugetropft. Nachdem die Reaktionsmischung für 3 ½ h bei RT gerührt wurde, wird weiteres Pivaloylchlorid (0.196 g, 1.62 mmol) zugegeben. Nach 50 min wird mit Diethylether (300 ml) verdünnt und mit Wasser (2 \times 30 ml) und ges. NaCl-Lösung (30 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 10:1 \rightarrow 4:1) gereinigt. Ausbeute: 2.53 g (6.07 mmol, 92%).

Stille-Kupplung: Unter einer Argonatmosphäre werden das Iodoenon **59** (25.9 g, 77.0 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3^{133}$ (1.99 g, 1.93 mmol), CuI (11.0 g, 57.8 mmol) und Triphenylarsin (4.72 g, 15.4 mmol) zu abs. NMP (300 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wird durch mehrmaliges vorsichtiges Evakuieren der Reaktionsapparatur (Hochvakuum) und Belüften mit Argon entgast und für 10 min gerührt. Das Stannan **60** (44.1 g, 88.6 mmol) wird zugetropft und der Reaktionskolben in ein 65 °C warmes Ölbad getaucht. Die Reaktionsmischung wird für 23 h bei 65-70 °C gerührt, auf RT gekühlt und mit Diethylether (1250 ml) verdünnt. Es wird mit Wasser (4 \times 200 ml) und ges. NaCl-Lösung (100 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient PE \rightarrow PE/EE 3:1) gereinigt. Ausbeute: 26.5 g (63.6 mmol, 83%).

Suzuki-Kupplung: Unter einer Argonatmosphäre werden das Iodoenon **59** (213 mg, 0.634 mmol), Triphenylarsin (39 mg, 0.13 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3^{133}$ (16 mg, 16 μmol) und die Boronsäure **33** (320 mg, 1.27 mmol) in abs. Dioxan (5 ml) gelöst. Zur Reaktionsmischung wird wäßrige Na_2CO_3 -Lösung (2.0 M, 1.3 ml) gegeben und der Reaktionskolben in ein 65 °C warmes Ölbad getaucht. Es wird für 20 h bei 60-70 °C gerührt, auf RT gekühlt und Wasserstoffperoxidlösung (30%-ig, 0.5 ml) zugetropft. Nach 15 min wird die Reaktionslösung mit Diethylether (100 ml) verdünnt, filtriert und mit Wasser (3 \times 20 ml) und ges. NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (6:1) gereinigt. Ausbeute: 170 mg (0.408 mmol, 64%).

Farbloses Öl. - DC (PE/EE, 3:1): $R_f = 0.59$. - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.16$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.99 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.10 [s, 9 H, $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.47-1.52 (m, 2 H,

CH₂), 2.01-2.03 (m, 2 H, CH₂), 2.17-2.19 (m, 2 H, CH₂), 4.57 (s, 2 H, CH₂OPiv), 6.76-6.81 (m, 1 H, Aryl-H), 6.82-6.83 (m, 1 H, Aryl-H), 6.89-6.90 (m, 1 H, Aryl-H), 7.08-7.11 (m, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): δ = -4.36 [+ , Si(CH₃)₂], 18.35 (×, SiCMe₃), 22.15 (-, CH₂), 25.86 [+ , SiC(CH₃)₃], 27.19 (-, CH₂), 27.22 [+ , C(O)C(CH₃)₃], 38.20 (-, CH₂), 39.80 [×, C(O)CMe₃], 64.94 (-, CH₂OPiv), 119.72, 122.35, 123.43, 129.26 (+, Aryl-CH), 136.43, 139.04 (×, Aryl-C, Vinyl-CAr), 151.92 (×, Vinyl-CCH₂OPiv), 155.81 (×, Aryl-COTBS), 177.09 [×, C(O)CMe₃], 195.72 (×, Enon-C=O). - MS (EI), *m/z* (%): 416 (5) [M⁺], 359 (21) [M⁺ - C₄H₉], 315 (12) [M⁺ - OC(O)CMe₃], 159 (100). - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3063 cm⁻¹ (w, Aromat), 2957, 2859 (s, CH₃, CH₂), 1732 (s, Ester), 1682 (s, Enon). - C₂₄H₃₆O₄Si (416.6): ber. C 69.19, H 8.71; gef. C 68.98, H 8.93.

3-Iodo-2-cyclohexen-1-on (55)

Das Iodoenon **55** wird nach einer Vorschrift von PIERS et al. aus 1,3-Cyclohexandion, Triphenylphosphin, Triethylamin und Iod synthetisiert⁸⁸. Nach Destillation (74 °C, 0.9 mbar, Lit.: 110-120 °C, 0.1 Torr¹³⁸) wird es in 84%-iger Ausbeute als gelbes Öl erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Lit.

Iodomethylpivalat (57)

Das Iodid **57** wird nach einer Vorschrift von KNOCHEL et al. aus dem entsprechenden Chlorid und Natriumiodid synthetisiert⁸⁷. Nach Destillation (45-50 °C, 5 mbar, Lit.: 35 °C, 0.1 Torr) wird es in 97%-iger Ausbeute als gelbes Öl erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Lit.

3-Oxo-1-cyclohexenylmethylpivalat (58)

Der Ester **58** wird nach einer Vorschrift von KNOCHEL et al. synthetisiert⁸⁷. Das Iodid **57** wird zunächst in das Cuprat überführt anschließend und mit dem Iodoenon **55** umgesetzt. Das Enon **58** wird nach FC in 71%-iger Ausbeute erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Lit.

2-Iodo-3-oxo-1-cyclohexenylmethylpivalat (59)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Enon **58** (20.2 g, 96.1 mmol) in abs. CCl₄ (150 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wird Trimethylsilylazid (22.1 g, 0.192 mol) zugetropft und für 3 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung von Iod (97.5 g, 0.384 mol) in abs. Pyridin und abs. CCl₄ (1:1, 200 ml) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und für 22 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit Diethylether (1000 ml) verdünnt und mit Wasser (2 × 150 ml), 20%-iger Na₂S₂O₃-Lösung (3 × 100 ml) und ges. NaCl-Lösung (100 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird in Heptan gelöst und erneut unter verm. Druck eingengt, um das Pyridin zu entfernen. Das braune Öl wird durch FC mit PE/EE (Gradient 6:1→4:1) gereinigt. Ausbeute: 25.9 g (77.0 mmol, 80%). Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Lit.⁵⁷.

[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]tributylstannan (60)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Bromid **32** (40.8 g, 0.142 mol) in abs. THF (200 ml) gelöst, auf -78 °C gekühlt und eine 1.6 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (93 ml, 0.15 mol) zugetropft. Nach 10 min wird Tributylzinnchlorid (48.5 g, 0.149 mol) zugegeben und die Lösung für 5 h gerührt, wobei langsam auf 0 °C erwärmt wird. Die Reaktionsmischung wird mit PE (500 ml) verdünnt und mit Wasser (100 ml) und ges. NaCl-Lösung (100 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird ohne zusätzliche Reinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute: 69.9 g (0.140 mol, 99%), farbloses Öl. - DC (PE): $R_f = 0.85$. - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.19$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.86-1.04 (m, 6 H, SnCH_2), 0.88 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 9 H, CH_2CH_3), 0.98 [s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.27-1.36 (m, 6 H, CH_2), 1.44-1.56 (m, 6 H, CH_2), 6.74-6.76 (m, 1 H, Aryl-H), 6.93-6.94 (m, 1 H, Aryl-H), 7.00-7.01 (m, 1 H, Aryl-H), 7.16-7.19 (m, 1 H, Aryl-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.35$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 9.65 (- , SnCH_2), 13.66 (+ , CH_2CH_3), 18.27 (\times , SiCMe_3), 25.76 [+ , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 27.37, 29.12 (- , CH_2), 119.77, 127.82, 128.77, 129.28 (+ , Aryl-CH), 143.14, 155.11 (\times , Aryl-C). - MS (EI), m/z (%): 498 (1) [M^+ , ^{120}Sn], 441 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 384 (15) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_9$], 327 (51) [$\text{M}^+ - 3 \text{C}_4\text{H}_9$]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3019 \text{ cm}^{-1}$ (w, Aromat), 2957, 2928 (s, CH_3 , CH_2). - $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{OSiSn}$ (497.4): Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet.

2-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-3-hydroxy-3-(2-trimethylsilyl-1-ethinyl)-1-cyclohexenylmethylpivalat (61)

Unter einer Argonatmosphäre wird Trimethylsilylacetylen¹³⁰ (6.39 g, 65.1 mmol) in abs. THF (140 ml) gelöst. Es wird auf -50°C gekühlt, eine 1.6 M Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan (39 ml, 62 mmol) zugetropft und für 1 h bei -50°C gerührt. Anschließend wird auf -78°C gekühlt und eine Lösung des Arylenons **54** (22.6 g, 54.2 mmol) in abs. THF (50 ml) langsam zur Lösung getropft. Nach 2 h wird ges. NaHCO_3 -Lösung (50 ml) zur Reaktionsmischung gegeben, auf RT erwärmt, mit Diethylether (1000 ml) verdünnt und die org. Phase mit ges. NaCl -Lösung (100 ml) gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 5:1 \rightarrow 3:1) gereinigt.

Ausbeute: 23.4 g (45.5 mmol, 84%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 3:1): $R_f = 0.65$. - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.14$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.15, 0.16 [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.00 [s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.09 [s, 9 H, $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.70-1.75 (m, 1 H, CH_2), 1.86-1.91 (m, 1 H, CH_2), 2.02-2.07 (m, 3 H, CH_2), 2.25-2.29 (m, 1 H, CH_2), 4.45 (s, 2 H, CH_2OPiv), 6.80-6.82 (m, 1 H, Aryl-H), 7.07-7.09 (m, 3 H, Aryl-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.31$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], -0.01 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 18.36 (\times , SiCMe_3), 19.49 (- , CH_2), 25.87 [+ , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 26.96 (- , CH_2), 27.27 [+ , $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 38.33 (- , CH_2), 38.78 [\times , $\text{C}(\text{O})\text{CMe}_3$], 65.59 (- , CH_2OPiv), 68.65 (\times , COH), 89.78, 109.94 (\times , Acetylen-C), 119.58, 122.91, 124.08, 129.20 (+ , Aryl-CH), 132.52, 138.70, 139.88 (\times , Aryl-C, Vinyl-C), 155.75 (\times , Aryl-COTBS), 177.20 (\times , C=O). - MS (EI), m/z (%): 514 (1) [M^+], 457 (21) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 439 (17) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{H}_2\text{O}$], 394 (20) [$\text{M}^+ - \text{PivOH} - \text{H}_2\text{O}$], 159 (100), 57 (44) [C_4H_9^+]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3478 \text{ cm}^{-1}$ (s, OH), 2958, 2933, 2899 (s, CH_3 , CH_2), 2162 (m, Acetylen), 1731 (s, C=O), 1250, 1190, 1134 (s, Ester, Alkohol). - $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{Si}_2$ (514.8): ber. C 67.65, H 9.01; gef. C 67.63, H 8.88.

2-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-3-methoxy-3-(2-trimethylsilyl-1-ethinyl)-1-cyclohexenylmethylpivalat (62)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Alkohol **61** (13.7 g, 26.6 mmol) in abs. THF (175 ml) gelöst und auf 0°C gekühlt. Es wird vorsichtig NaH (0.828 g, 34.5 mmol) zugegeben und für 5 min gerührt. Zur Reaktionsmischung werden abs. DMEU (9.09 g, 79.7 mmol) und MeI (15.1 g, 106 mmol) getropft. Das Kältebad wird entfernt und die Lösung für 1 h bei RT gerührt. Es wird erneut auf 0°C gekühlt und vorsichtig Phosphatpuffer pH 7 (100 ml) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird mit Diethylether (1000 ml) verdünnt und die org. Phase wird mit Wasser (2×100 ml) und ges. NaCl -Lösung (100 ml) gewaschen, mit

Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 20:1→8:1) gereinigt. Neben dem Methylether **62** werden 1.16 g (2.25 mmol, 8%) der Ausgangsverbindung **61** zurückgewonnen.

Ausbeute: 12.3 g (23.3 mmol, 87%), farbloser Feststoff, Schmp. 51 °C. - DC (PE/EE, 3:1): $R_f = 0.76$. - ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.10$ [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.17, 0.18 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 1.01 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.10 [s, 9 H, C(O)C(CH₃)₃], 1.64-1.70 (m, 1 H, CH₂), 1.72-1.80 (m, 1 H, CH₂), 1.92-1.97 (m, 1 H, CH₂), 2.01-2.10 (m, 3 H, CH₂), 3.25 (s, 3 H, OCH₃), 4.52 (d, ²J = 12.3 Hz, 1 H, CH₂OPiv), 4.57 (d, ²J = 12.3 Hz, 1 H, CH₂OPiv), 6.79-6.81 (m, 1 H, Aryl-H), 7.09-7.12 (m, 1 H, Aryl-H), 7.13-7.14 (m, 1 H, Aryl-H), 7.20-7.21 (m, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): $\delta = -4.30$, -4.25 [+], Si(CH₃)₂], -0.07 [+], Si(CH₃)₃], 18.40 (×, SiCMe₃), 18.45 (-, CH₂), 25.93 [+], SiC(CH₃)₃], 27.00 (-, CH₂), 27.30 [+], C(O)C(CH₃)₃], 33.89 (-, CH₂), 38.79 [×, C(O)CMe₃], 51.33 (+, OCH₃), 65.74 (-, CH₂OPiv), 74.64 (×, COMe), 92.63, 106.52 (×, Acetylen-C), 119.05, 122.81, 124.26, 128.52 (+, Aryl-CH), 133.24, 139.14, 140.26 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 155.28 (×, Aryl-COTBS), 177.24 (×, C=O). - MS (EI), m/z (%): 528 (3) [M⁺], 513 (4) [M⁺ - CH₃], 439 (18) [M⁺ - MeOH - C₄H₉], 427 (6) [M⁺ - PivO], 413 (13) [M⁺ - PivOCH₂], 394 (23) [M⁺ - PivOH - MeOH], 159 (100), 57 (25) [C₄H₉⁺]. - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2958$ cm⁻¹, 2931, 2879 (s, CH₃, CH₂), 2164 (m, Acetylen), 1728 (s, C=O), 1250, 1203, 1158, 1054 (s, Ester, Ether). - C₃₀H₄₈O₄Si₂ (528.9): ber. C 68.13, H 9.15; gef. C 67.91, H 9.17.

2-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-3-(1-ethinyl)-3-methoxy-1-cyclohexenylmethylpivalat (63)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Acetylen **62** (12.3 g, 23.3 mmol) in THF/EtOH/Wasser (240 ml, 4:1:1) gelöst. Zu der 0 °C kalten Lösung wird AgNO₃ (15.8 g, 93.2 mmol) gegeben, für 25 min gerührt und anschließend wird KCN (10.6 g, 163 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und für 1 h gerührt. Es wird mit Diethylether (1200 ml) verdünnt und mit Wasser (2 × 100 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 × 100 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (10:1) gereinigt.

Ausbeute: 10.2 g (22.3 mmol, 96%), farbloser Feststoff, Schmp. 74 °C. - DC (PE/EE, 3:1): $R_f = 0.56$. - ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.16$ [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 1.00 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.11 [s, 9 H, C(O)C(CH₃)₃], 1.67-1.69 (m, 2 H, CH₂), 1.92-1.96 (m, 2 H, CH₂), 2.00-2.11 (m, 3 H, CH₂, Acetylen-H), 3.16 (s, 3 H, OCH₃), 4.50 (d, ²J = 12.2 Hz, 1 H, CH₂OPiv), 4.54 (d, ²J = 12.2 Hz, 1 H, CH₂OPiv), 6.79-6.81 (m, 1 H, Aryl-H), 7.08-7.13 (m, 2 H, Aryl-H), 7.15-7.17 (m, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): $\delta = -4.33$, -4.30 [+], Si(CH₃)₂], 18.41 (×, SiCMe₃), 18.52 (-, CH₂), 25.90 [+], SiC(CH₃)₃], 26.93 (-, CH₂), 27.29 [+], C(O)C(CH₃)₃], 34.25 (-, CH₂), 38.78 [×, C(O)CMe₃], 51.29 (+, OCH₃), 65.65 (-, CH₂OPiv), 74.16 (×, COMe), 76.15 (+, Acetylen-CH), 83.98 (×, Acetylen-C), 119.31, 122.69, 124.15, 128.29 (+, Aryl-CH), 133.41, 138.92, 139.85 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 155.30 (×, Aryl-COTBS), 177.25 (×, C=O). - MS (EI), m/z (%): 456 (1) [M⁺], 425 (1) [M + H⁺ - MeOH], 409 (1) [M⁺ - MeOH - CH₃], 367 (6) [M⁺ - MeOH - C₄H₉], 354 (62) [M⁺ - PivOH], 323 (16) [M⁺ - PivO - MeOH], 159 (100), 57 (28)

[C₄H₉⁺]. - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3272 cm⁻¹ (w, Acetylen), 2937, 2863 (s, CH₃, CH₂), 2102 (w, Acetylen), 1732 (s, C=O), 1256, 1159, 1087 (s, Ester, Ether). - C₂₇H₄₀O₄Si (456.7): ber. C 71.01, H 8.83; gef. C 71.04, H 8.71.

2-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-3-methoxy-3-[(Z)-6-trimethylsilyl-3-hexen-1,5-diinyl]-1-cyclohexenylmethylpivalat (64)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Acetylen **63** (9.72 g, 21.3 mmol) in abs., entgastem Benzol (200 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden Pd₂(dba)₃•CHCl₃¹³³ (0.551 g, 0.532 mmol), CuI (0.608 g, 3.19 mmol), abs. *n*-Butylamin (7.79 g, 106 mmol) und das Vinylchlorid **16** (4.05 g, 25.5 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 1 h bei 0 °C und für weitere 20 h bei RT gerührt. Anschließend wird mit Diethylether (1000 ml) verdünnt, mit Wasser (4 × 200 ml) und ges. NaCl-Lösung (100 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (40:1) gereinigt.

Ausbeute: 9.54 g (16.5 mmol, 77%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 20:1): *R*_f = 0.69. - ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.16 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.17 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 1.01 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.13 [s, 9 H, C(O)C(CH₃)₃], 1.79-1.83 (m, 2 H, CH₂), 2.08-2.10 (m, 1 H, CH₂), 2.12-2.16 (m, 3 H, CH₂), 3.31 (s, 3 H, OCH₃), 4.57 (d, ²*J* = 12.3 Hz, 1 H, CH₂OPiv), 4.59 (d, ²*J* = 12.3 Hz, 1 H, CH₂OPiv), 5.46 (s, 2 H, Vinyl-H), 6.79-6.81 (m, 1 H, Aryl-H), 7.09-7.12 (m, 1 H, Aryl-H), 7.17-7.20 (m, 2 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): δ = -4.28 [+ , Si(CH₃)₂], -0.14 [+ , Si(CH₃)₃], 18.41 (×, SiCMe₃), 18.98 (-, CH₂), 25.93 [+ , SiC(CH₃)₃], 27.10 (-, CH₂), 27.32 [+ , C(O)C(CH₃)₃], 34.83 (-, CH₂), 38.81 [×, C(O)CMe₃], 51.77 (+, OCH₃), 65.69 (-, CH₂OPiv), 75.09 (×, COMe), 85.92, 98.26, 102.64, 102.95 (×, Acetylen-C), 119.31, 119.70, 120.40, 122.71, 124.19, 128.76 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 133.31, 139.23, 139.93 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 155.36 (×, Aryl-COTBS), 177.28 (×, C=O). - MS (EI), *m/z* (%): 578 (3) [M⁺], 546 (33) [M⁺ - MeOH], 476 (28) [M⁺ - PivOH], 463 (25) [M⁺ - PivOCH₂], 444 (30) [M⁺ - MeOH - PivOH], 159 (20), 73 (100) [Me₃Si⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3027 cm⁻¹ (w, Aromat, Olefin), 2957, 2899, 2859 (s, CH₃, CH₂), 2148 (m, Acetylen), 1731 (s, C=O), 1251, 1151, 1088 (s, Ester, Ether). - C₃₄H₅₀O₄Si₂ (578.9): ber. C 70.54, H 8.71; gef. C 70.51, H 8.73.

2-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-3-methoxy-3-[(Z)-6-trimethylsilyl-3-hexen-1,5-diinyl]-1-cyclohexenylmethanol (65)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Ester **64** (8.39 g, 14.5 mmol) in abs. Toluol (300 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Es wird eine Lösung von DIBAH in CH₂Cl₂ (1.0 M, 32 ml, 32 mmol) zugetropft und für 1 h gerührt. Anschließend wird EE (10 ml) zugegeben, auf RT erwärmt, mit Diethylether (700 ml) verdünnt und mit ges. Natriumkaliumtartratlösung (2 × 100 ml) gewaschen. Die wäßrige Phase wird mit Diethylether (2 × 100 ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (100 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (6:1) gereinigt.

Ausbeute: 6.09 g (12.3 mmol, 85%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 6:1): *R*_f = 0.18. - ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.16 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.17 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.64 (s, 1 H, OH), 1.01 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.77-1.87 (m, 2 H, CH₂), 2.04-2.09 (m, 1 H, CH₂), 2.13-2.18 (m, 1 H, CH₂), 2.21-2.23 (m, 2 H, CH₂), 3.32 (s, 3 H, OCH₃), 3.79 (s, b, 2 H, CH₂OH), 5.48 (s, 2 H, Vinyl-H), 6.81-6.84 (m, 1 H, Aryl-H), 7.10-7.14 (m, 2 H, Aryl-H),

7.16-7.17 (m, 1 H, Aryl-H). - ^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.28$ [+], $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, -0.14 [+], $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 18.41 (\times , SiCMe_3), 19.10 (-, CH_2), 25.92 [+], $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$, 26.98, 34.95 (-, CH_2), 51.74 (+, OCH_3), 64.06 (-, CH_2OH), 75.23 (\times , COMe), 85.71, 98.69, 102.60, 102.98 (\times , Acetylen-C), 119.02, 119.57, 120.49, 122.84, 124.32, 128.66 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 136.85, 137.58, 140.54 (\times , Aryl-C, Vinyl-C), 155.31 (\times , Aryl-COTBS). - MS (EI), m/z (%): 494 (3) [M^+], 476 (3) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 462 (73) [$\text{M}^+ - \text{MeOH}$], 405 (11) [$\text{M}^+ - \text{MeOH} - \text{C}_4\text{H}_9$], 73 (100) [Me_3Si^+]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3387$ cm^{-1} (m, OH), 3026 (w, Aromat, Olefin), 2956, 2897, 2859 (s, CH_3 , CH_2), 2148 (m, Acetylen), 1251, 1014 (s, Ether, Alkohol). - $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{Si}_2$ (494.8): ber. C 70.39, H 8.56; gef. C 70.75, H 8.31.

5a-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-5-methoxy-5-[(Z)-6-trimethylsilyl-3-hexen-1,5-diinyl]perhydrobenzo[b]oxiren-1-ylmethanol (66)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Allylalkohol **65** (5.07 g, 10.2 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (200 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (22.0 g, 61.5 mmol) und *m*CPBA (2.65 g, 15.4 mmol) zugegeben. Es wird langsam auf RT erwärmt und für 18 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit EE (200 ml) verdünnt, mit 20%-iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (2 \times 100 ml), 10%-iger Na_2CO_3 -Lösung (100 ml) und ges. NaCl -Lösung (100 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (6:1) gereinigt.

Ausbeute: 5.03 g (9.85 mmol, 97%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 3:1): $R_f = 0.44$. - ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.14$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.16 [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.99 [s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], 1.52-1.55 (m, 1 H, CH_2), 1.86-2.16 (m, 5 H, CH_2), 3.12 (d, $^2J = 11.5$ Hz, 1 H, CH_2OH), 3.21 (d, $^2J = 11.5$ Hz, 1 H, CH_2OH), 3.27 (s, 3 H, OCH_3), 5.43-5.59 (m, 2 H, Vinyl-H), 6.79-6.82 (m, 1 H, Aryl-H), 7.08-7.11 (m, 1 H, Aryl-H), 7.45 (s, b, 2 H, Aryl-H). - ^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.28$ [+], $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, -0.20 [+], $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 18.36 (\times , SiCMe_3), 19.34, 23.60 (-, CH_2), 25.89 [+], $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$, 31.27 (-, CH_2), 52.04 (+, OCH_3), 65.93 (-, CH_2OH), 67.97, 70.72, 78.38 (\times , Oxiran-C, COMe), 87.20, 96.73, 102.67, 103.17 (\times , Acetylen-C), 119.75, 120.18, 127.18, 127.37, 127.57, 128.10 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 138.23 (\times , Aryl-C). - MS (EI), m/z (%): 510 (10) [M^+], 495 (13) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 480 (100) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$], 463 (11) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{MeOH}$], 449 (88), 235 (41) [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OTBS})\text{CO}^+$], 73 (70) [Me_3Si^+]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3475$ cm^{-1} (m, OH), 3031 (w, Aromat, Olefin), 2956, 2897, 2859 (s, CH_3 , CH_2), 2147 (m, Acetylen), 1253, 1009 (s, Ether, Alkohol). - HRMS ($\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{Si}_2$): ber. 510.2621, gef. 510.2606. - $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{Si}_2$ (510.8): ber. C 68.19, H 8.29; gef. C 68.03, H 8.49.

5a-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-5-methoxy-5-[(Z)-6-trimethylsilyl-3-hexen-1,5-diinyl]perhydrobenzo[b]oxiren-1a-carbaldehyd (67)

Unter einer Argonatmosphäre wird Dess-Martin Periodinan¹³⁴ (3.92 g, 9.23 mmol) zu abs. CH_2Cl_2 (90 ml) gegeben. Bei 0 °C wird eine Lösung des Alkohols **66** (3.93 g, 7.69 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (30 ml) zugetropft. Nachdem für 3 h bei RT gerührt wurde, werden ges. NaHCO_3 -Lösung (30 ml) und 20%-ige $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (30 ml) zugegeben und die Reaktionsmischung für 15 min gerührt. Anschließend wird mit Diethylether (500 ml) verdünnt und die org. Phase mit 20%-iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (2 \times 75 ml), 10%-iger Na_2CO_3 -Lösung (100 ml) und ges. NaCl -Lösung (75 ml) gewaschen. Die org. Phase wird

mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 20:1→10:1) gereinigt.

Ausbeute: 3.65 g (7.17 mmol, 93%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 3:1): $R_f = 0.74$. - ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.12, 0.13$ [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.17 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.97 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.38-1.52 (m, 2 H, CH₂), 1.85-1.96 (m, 3 H, CH₂), 2.70-2.75 (m, 1 H, CH₂), 3.24 (s, 3 H, OCH₃), 5.39 (d, ³J = 11.1 Hz, 1 H, Vinyl-H), 5.50 (d, ³J = 11.1 Hz, 1 H, Vinyl-H), 6.73-6.76 (m, 1 H, Aryl-H), 6.97-7.04 (m, 1 H, Aryl-H), 7.35-7.41 (m, 2 H, Aryl-H), 8.72 (s, 1 H, CHO). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): $\delta = -4.41, -4.32$ [+ , Si(CH₃)₂], -0.19 [+ , Si(CH₃)₃], 18.34 (×, SiCMe₃), 18.79, 19.17 (-, CH₂), 25.84 [+ , SiC(CH₃)₃], 31.15 (-, CH₂), 52.23 (+, OCH₃), 68.87, 70.93, 78.41 (×, Oxiran-C, COMe), 87.88, 95.19, 102.45, 103.58 (×, Acetylen-C), 119.23, 120.45, 120.57, 121.99, 123.34, 128.87 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 135.78 (×, Aryl-C), 155.42 (×, Aryl-COTBS), 198.64 (+, CHO). - MS (EI), m/z (%): 508 (3) [M⁺], 493 (6) [M⁺ - CH₃], 479 (37) [M⁺ - H - CO], 476 (35) [M⁺ - MeOH], 447 (23) [M⁺ - MeOH - H - CO], 419 (4) [M⁺ - MeOH - C₄H₉], 235 (13) [C₆H₄(OTBS)CO⁺], 73 (100) [Me₃Si⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3048$ cm⁻¹ (w, Aromat, Olefin), 2955, 2898, 2859 (s, CH₃, CH₂), 2147 (m, Acetylen), 1728 (s, C=O), 1255, 1093 (s, Ether). - C₂₉H₄₀O₄Si₂ (508.8): ber. C 68.46, H 7.92; gef. C 68.42, H 7.71.

5a-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-5-[(Z)-3-hexen-1,5-diinyl]-5-methoxyperhydrobenzo[b]oxiren-1-ylmethanol (68)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Acetylen **66** (355 mg, 0.695 mmol) in THF/EtOH/Wasser (15 ml, 4:1:1) gelöst. Zu der 0 °C kalten Lösung wird AgNO₃ (472 mg, 2.78 mmol) gegeben, für 20 min gerührt und anschließend wird KCN (317 mg, 4.86 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 30 min bei 0 °C und für weitere 30 min bei RT gerührt. Es wird mit Diethylether (200 ml) verdünnt und mit Wasser (2 × 20 ml) und ges. NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (6:1) gereinigt.

Ausbeute: 296 mg, (0.675 mmol, 97%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 3:1): $R_f = 0.38$. - ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.15$ [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.99 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.48-1.52 (m, 1 H, CH₂), 1.85-2.14 (m, 5 H, CH₂), 3.04 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 1 H, Acetylen-H), 3.13-3.22 (m, 5 H, CH₂OH, OCH₃), 5.40-5.52 (m, 2 H, Vinyl-H), 6.77-6.79 (m, 1 H, Aryl-H), 7.07-7.08 (m, 1 H, Aryl-H), 7.44-7.48 (m, 2 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): $\delta = -4.36, -4.30$ [+ , Si(CH₃)₂], 18.37 (×, SiCMe₃), 19.06, 23.39 (-, CH₂), 25.89 [+ , SiC(CH₃)₃], 31.06 (-, CH₂), 52.04 (+, OCH₃), 65.91 (-, CH₂OH), 67.99, 70.88, 78.38 (×, Oxiran-C, COMe), 81.12 (+, Acetylen-CH), 85.58, 87.00, 96.72 (×, Acetylen-C), 119.41, 119.73, 121.11, 128.92 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH). - MS (EI), m/z (%): 438 (1) [M⁺], 423 (1) [M⁺ - CH₃], 407 (90) [M⁺ - H - 2 CH₃], 376 (12) [M⁺ - 2 CH₃ - MeOH], 293 (67), 235 (58) [C₆H₄(OTBS)CO⁺], 73 (100) [Me₃Si⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3475$ cm⁻¹ (s, OH), 3286 (s, Acetylen), 3052 (m, Aromat, Olefin), 2933, 2896, 2858 (s, CH₃, CH₂), 2093 (m, Acetylen), 1006 (s, Alkohol). - C₂₆H₃₄O₄Si (438.6): ber. C 71.19, H 7.81; gef. C 70.88, H 7.83.

5a-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-5-[(Z)-3-hexen-1,5-diinyl]-5-methoxyperhydrobenzo[b]oxiren-1a-carbaldehyd (69)

Unter einer Argonatmosphäre wird Dess-Martin Periodinan¹³⁴ (218 mg, 0.514 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (5 ml) gelöst. Es wird eine Lösung des Alkohols **68** (188 mg, 0.429 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (5 ml) zugetropft und für 90 min bei RT gerührt. Es werden ges. NaHCO₃-Lösung (5 ml) und 10%-ige Na₂S₂O₃-Lösung (5 ml) zugegeben und die Reaktionsmischung für 15 min gerührt. Anschließend wird mit Diethylether (200 ml) verdünnt und die org. Phase mit 10%-iger Na₂S₂O₃-Lösung (2 × 20 ml), ges. Na₂CO₃-Lösung (20 ml) und ges. NaCl-Lösung (75 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 20:1→15:1) gereinigt.

Ausbeute: 156 mg (0.357 mmol, 83%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 10:1): $R_f = 0.33$. - ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.12, 0.13$ [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.97 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.35-1.37 (m, 1 H, CH₂), 1.44-1.50 (m, 1 H, CH₂), 1.77-1.79 (m, 1 H, CH₂), 1.88-1.92 (m, 2 H, CH₂), 2.65-2.69 (m, 1 H, CH₂), 3.07 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, Acetylen-H), 3.17 (s, 3 H, OCH₃), 5.34-5.39 (m, 2 H, Vinyl-H), 6.73-6.75 (m, 1 H, Aryl-H), 6.98-7.01 (m, 1 H, Aryl-H), 7.40-7.44 (m, 2 H, Aryl-H), 8.73 (s, 1 H, CHO). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): $\delta = -4.44, -4.37$ [+ , Si(CH₃)₂], 18.34 (×, SiCMe₃), 18.47, 18.97 (-, CH₂), 25.83 [+ , SiC(CH₃)₃], 30.86 (-, CH₂), 52.30 (+, OCH₃), 68.88, 70.96, 78.42 (×, Oxiran-C, COMe), 80.95 (×, Acetylen-C), 85.86 (+, Acetylen-CH), 87.83, 95.24 (×, Acetylen-C), 119.93, 120.45, 120.63, 122.22, 123.49, 128.87 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 135.76 (×, Aryl-C), 155.37 (×, Aryl-COTBS), 199.00 (+, CHO). - MS (EI), m/z (%): 436 (8) [M⁺], 407 (58) [M⁺ - H - CO], 404 (56) [M⁺ - MeOH], 375 (31) [M⁺ - H - CO - MeOH], 347 (14) [M⁺ - MeOH - C₄H₉], 235 (50) [C₆H₄(OTBS)CO⁺], 73 (100) [Me₃Si⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3292$ cm⁻¹ (w, Acetylen), 3053 (w, Aromat, Olefin), 2955, 2897, 2858 (s, CH₃, CH₂), 2095 (w, Acetylen), 1727 (s, C=O), 1257, 1094 (s, Ether). - C₂₆H₃₂O₄Si (436.6): ber. C 71.52, H 7.39; gef. C 71.27, H 7.46.

14-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-9-methoxy-13-oxatricyclo[7.3.2.0^{1,14}]tetradec-5-en-3,7-diin-2-ol (70)

Aus dem Aldehyd **69**: Unter einer Argonatmosphäre wird der Aldehyd **69** (53 mg, 120 μ mol) in abs. THF (12 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Es wird eine Lösung von KN(SiMe₃)₂ in Toluol (0.50 M, 270 μ l, 130 μ mol) zugetropft. Nach 2 h wird die Lösung mit Diethylether (50 ml) verdünnt und mit Wasser (2 × 10 ml) und ges. NaCl-Lösung (10 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (6:1) gereinigt. Es werden 15 mg (34 μ mol, 28%) des makrocyclischen Endiins **70** und 15 mg (34 μ mol, 28%) des Aldehyds **69** erhalten.

Aus dem Endiin **71**: Unter einer Argonatmosphäre wird das Endiin **71** (305 mg, 0.599 mmol) in MeOH und CH₂Cl₂ (1:1, 20 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wird K₂CO₃ (91 mg, 0.66 mmol) zugegeben und für 45 min gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Phosphatpuffer pH 7 (5 ml) neutralisiert und mit Diethylether (150 ml) verdünnt. Die org. Phase wird mit Wasser (30 ml) und ges. NaCl-Lösung (30 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird wie oben beschrieben durch FC gereinigt.

Ausbeute: 230 mg (0.527 mmol, 88%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 6:1): $R_f = 0.19$. - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.13/0.14, 0.19/0.20$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], $0.97/1.04$ [s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], $1.52-1.57$ (m, 1 H, CH_2), $1.73-1.87$ (m, 2 H, CH_2), $2.14-2.24$ (m, 2 H, CH_2), $2.45-2.50$ (m, 1 H, CH_2), $3.00/3.02$ (s, 3 H, OCH_3), $4.03-4.05$ (m, 1 H, CHOH), $5.45-5.51$ (m, 2 H, Vinyl-H), $6.79-6.99$ (m, 1 H, Aryl-H), $7.08-7.13$ (m, 1 H, Aryl-H), $7.55-7.61$ (m, 1 H, Aryl-H), $7.86-7.97$ (m, 1 H, Aryl-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.37/-4.33, -4.27$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], $18.17/18.26$ (-, CH_2), $18.35/18.41$ (x, SiCMe_3), $20.60/20.68$ (-, CH_2), $25.85/25.93$ [+ , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], $29.57/29.65$ (-, CH_2), $52.80/52.90$ (+, OCH_3), $67.57/67.68$ (+, CHOH), $71.77/71.83, 73.50/73.57, 79.43/79.50$ (x, Oxiran-C, COMe), $87.81, 93.08/93.27, 100.72, 100.89$ (x, Acetylen-C), $119.51/120.07, 121.42, 122.30/122.45, 122.52/123.30, 122.49/123.64, 128.38/128.87$ (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), $137.99/138.32$ (x, Aryl-C), $154.71/155.74$ (x, Aryl-COTBS). - MS (EI), m/z (%): 436 (3) [M^+], 419 (11) [$\text{M}^+ - \text{OH}$], 404 (15) [$\text{M}^+ - \text{MeOH}$], 375 (9) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{CO} - \text{MeOH}$], 347 (13) [$\text{M}^+ - \text{MeOH} - \text{C}_4\text{H}_9$], 235 (100) [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OTBS})\text{CO}^+$], 73 (52) [Me_3Si^+]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3452$ cm^{-1} (s, OH), $2927, 2856$ (s, CH_3, CH_2), $1260, 1102$ (s, Ether). - HRMS ($\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Si}$): ber. 436.2069 , gef. 436.2061 .

14-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-9-methoxy-2-trimethylsilyloxy-13-oxatri-cyclo[7.3.2.0^{1,14}]tetradec-5-en-3,7-diin (71)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Aldehyd **67** (472 mg, 0.928 mmol) in abs. THF (100 ml) gelöst. Es wird auf 0°C gekühlt und aktiviertes, zermörseres Molekularsieb (4 \AA , 0.5 g) zugegeben. Zu der Reaktionsmischung wird eine Lösung von TBAF in abs. THF (0.10 M, für 1 h mit aktiviertem, zermörserterem Molekularsieb 4 \AA getrocknet, 0.92 ml, 92 μmol) getropft. Es wird für 2 h bei 0°C gerührt, mit Diethylether (300 ml) verdünnt und mit Wasser (50 ml) und ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (15:1) gereinigtⁱⁱⁱ.

Ausbeute: 367 mg (0.721 mmol, 77%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 6:1): $R_f = 0.71$. - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.06/0.07$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], $0.14/0.15, 0.18/0.19$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], $0.98/1.01$ [s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], $1.58-1.63$ (m, 1 H, CH_2), $1.76-1.94$ (m, 2 H, CH_2), $2.21-2.36$ (m, 2 H, CH_2), $2.65-2.70$ (m, 1 H, CH_2), $3.01/3.02$ (s, 3 H, OCH_3), $4.40/4.43$ (s, 1 H, CHOTMS), $5.48/5.50$ (s, 2 H, Vinyl-H), $6.75-6.81$ (m, 1 H, Aryl-H), $7.01-7.11$ (m, 1 H, Aryl-H), $7.58-7.60$ (m, 1 H, Aryl-H), $7.91-8.01$ (m, 1 H, Aryl-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.31/-4.26$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], $-0.16/-0.12$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 18.24 (x, SiCMe_3), $18.34/18.44, 21.06/21.13$ (-, CH_2), $25.87/25.93$ [+ , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$], $29.65/29.72$ (-, CH_2), $52.79/52.90$ (+, OCH_3), $68.17/68.25$ (+, CHOTMS), $72.12, 73.77/73.87, 79.87$ (x, Oxiran-C, COMe), $87.59, 93.13/93.31, 100.95, 101.12$ (x, Acetylen-C), $119.69/120.17, 121.42, 122.18/122.30, 122.41/122.44, 123.47/123.57, 128.48/128.86$ (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), $138.08/138.36$ (x, Aryl-C), $154.76/155.74$ (x, Aryl-COTBS). - $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}_2$ (508.8): Auf eine Elementaranalyse wurde aufgrund der Empfindlichkeit der Substanz verzichtet.

ⁱⁱⁱ Es ist zügig zu chromatographieren, da der Silylether hydrolyseempfindlich ist und an Kieselgel zersetzt wird.

14-(3-Hydroxyphenyl)-9-methoxy-13-oxatricyclo[7.3.2.0^{1,14}]tetradec-5-en-3,7-diin-2-ol
(**72**)

Aus dem Aldehyd **67**: Unter einer Argonatmosphäre wird der Aldehyd **67** (0.735 g, 1.44 mmol) in abs. THF (150 ml) gelöst. Es wird auf -20 °C gekühlt und aktiviertes, zermörsertes Molekularsieb (4 Å, 0.7 g) zugegeben. Zu der Reaktionsmischung wird eine Lösung von TBAF in abs. THF (0.10 M, für 1 h mit aktiviertem, zermörsertem Molekularsieb 4 Å getrocknet, 0.72 ml, 72 µmol) getropft. Es wird für 40 min bei -20 °C gerührt, bevor eine Lösung von TBAF in THF (1.0 M, ≤ 5% Wasser, 3.0 ml, 3.0 mmol) zugegeben wird und für weitere 40 min bei -20 °C gerührt wird. Die Reaktionsmischung wird auf Phosphatpuffer pH 7 (30 ml) gegeben und mit Diethylether (750 ml) verdünnt. Die org. Phase wird mit Wasser (100 ml) und ges. NaCl-Lösung (75 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/Diethylether (1:2) gereinigt. Ausbeute: 360 mg (1.12 mmol, 78%).

Aus dem Endiin **70**: Unter einer Argonatmosphäre wird das Endiin **70** (21 mg, 48 µmol) in abs. THF (5 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wird eine Lösung von TBAF in THF (1.0 M, 48 µl, 48 µmol) zugetropft. Nach 15 min wird die Reaktionsmischung auf Phosphatpuffer pH 7 (5 ml) gegeben und mit Diethylether (30 ml) extrahiert. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird wie oben beschrieben chromatographisch geeinigt.

Ausbeute: 13 mg (40 µmol, 84%), farbloser Feststoff, Schmp. 88-89 °C. - DC (PE/EE, 1:1): $R_f = 0.55$. - ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.54-1.58 (m, 1 H, CH₂), 1.66-1.86 (m, 2 H, CH₂), 2.17-2.23 (m, 2 H, CH₂), 2.44-2.51 (m, 1 H, CH₂), 3.00/3.01 (s, 3 H, OCH₃), 4.01 (s, 1 H, CHOH), 5.42/5.43 (s, 2 H, Vinyl-H), 6.36-6.37/6.56-6.58 (m, 1 H, Aryl-H), 6.99-7.06 (m, 1 H, Aryl-H), 7.24/7.81 (s, 1 H, Aryl-H), 7.48-7.50/7.84-7.86 (m, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): δ = 18.18, 20.61/20.97, 29.45/29.68 (-, CH₂), 52.77/52.96 (+, OCH₃), 65.88 (×, Oxiran-C), 67.52/67.58 (+, CHOH), 73.84, 79.51 (×, Oxiran-C, COMe), 87.84, 93.43, 100.57, 100.65 (×, Acetylen-C), 114.95/115.03, 116.68/117.48, 121.25, 122.36/122.42, 122.55/123.35, 128.60/128.80 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 138.04/138.21 (×, Aryl-C), 155.13/156.23 (×, Aryl-COH). - MS (EI), m/z (%): 322 (1) [M⁺], 321 (1) [M⁺ - H], 305 (4) [M⁺ - OH], 293 (8) [M⁺ - H - CO], 261 (85) [M⁺ - H - CO - MeOH], 201 (100), 121 (68) [C₆H₄(OH)CO⁺]. - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3400$ cm⁻¹ (s, OH), 2935 (s, CH₃, CH₂), 2192 (w, Acetylen), 1229, 1111, 1058 (s, Ether, Alkohol). - C₂₀H₁₈O₄ (322.3): ber. C 68.46, H 7.92; gef. C 68.42, H 7.71.

3-(2-Hydroxy-9-methoxy-13-oxatricyclo[7.3.2.0^{1,14}]tetradec-5-en-3,7-diin-14-yl)-4,4-dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-on (**73**)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Phenol **72** (49 mg, 150 µmol) in abs. MeOH gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden 2,6-Di-*tert*-butylpyridin (145 mg, 760 µmol) und eine Lösung von Iodbenzoldiacetat (103 mg, 319 µmol) in abs. MeOH (5 ml) zugegeben. Es wird für 15 h bei RT gerührt, anschließend auf Phosphatpuffer pH 7 (10 ml) gegeben und mit Diethylether (75 ml) extrahiert. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (2:1) gereinigt.

Ausbeute: 13 mg (34 µmol, 22%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 1:1): $R_f = 0.33$. - ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.71-1.87 (m, 2 H, CH₂), 1.91-1.96 (m, 1 H, CH₂), 1.98-2.04 (m, 1 H, CH₂), 2.07 (s, b, 1 H, OH), 2.11-2.21 (m, 1 H, CH₂), 2.41-2.50 (m, 1 H, CH₂), 3.26 (s, 3 H, OCH₃), 3.36 (s, 3 H, OCH₃), 3.40 (s, 3 H, OCH₃), 4.78 (s, 1 H, CHOH), 5.95 (d,

$^3J = 10.3$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 5.98 (d, $^3J = 10.3$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 6.26 (dd, $^3J = 10.3$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H, Chinon-H), 6.98 (d, $^3J = 10.3$ Hz, 1 H, Chinon-H), 7.04 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H, Chinon-H). - ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.79, 19.55, 28.50$ (-, CH_2), 49.86, 52.79, 52.84 (+, OCH_3), 66.99 (+, CHOH), 69.24, 72.06, 80.83, 87.21, 92.33, 98.77, 99.51 (\times , Oxiran-C, ιCOMe , Ketal-C, Acetylen-C), 122.42, 123.51, 128.80, 131.22, 145.18 (+, Chinon-CH, Vinyl-CH), 150.79 (\times , Chinon-C), 184.95 (\times , $\text{C}=\text{O}$). - MS (EI), m/z (%): 382 (8) [M^+], 329 (18), 201 (41), 151 (100) [$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})(\text{OH})\text{CO}^+$]. - $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (382.4): Auf eine Elementaranalyse wurde aufgrund der geringen Substanzmenge verzichtet.

14-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-9-methoxy-13-oxatricyclo[7.3.2.0^{1,14}]tetradeca-3,7-diinyl Methansulfonat (74)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Alkohol **70** (77 mg, 0.18 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (5 ml) gelöst und auf -50 °C gekühlt. Es werden abs. Triethylamin (22 mg, 0.22 mmol) und Methansulfonsäurechlorid (25 mg, 0.22 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 4 ½ h gerührt wobei langsam auf 0 °C erwärmt wird. Die Lösung wird mit Diethylether (45 ml) verdünnt und mit ges. NH_4Cl -Lösung (10 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird an Kieselgel filtriert, mit PE/EE (4:1) gewaschen und ohne zusätzliche Reinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute: 80 mg (0.16 mmol, 88%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 4:1): $R_f = 0.43$. - ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.14, 0.15/0.17$ [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.98/0.99 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.40-1.60 (m, 1 H, CH_2), 1.66-1.80 (m, 2 H, CH_2), 2.06-2.25 (m, 2 H, CH_2), 2.22 (s, 3 H, SO_2CH_3), 2.34-2.39 (m, 1 H, CH_2), 2.96/2.97 (s, 3 H, OCH_3), 5.13/5.15 (s, 1 H, CHOMs), 5.32-5.41/5.34 (m, d, $^3J = 10.0$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 5.44-5.49/5.47 (m, d, $^3J = 10.0$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 6.75-6.79 (m, 1 H, Aryl-H), 7.01-7.09 (m, 1 H, Aryl-H), 7.53-7.59 (m, 1 H, Aryl-H), 7.80-7.82 (m, 1 H, Aryl-H). - $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{SSi}$ (514.7): Auf eine Elementaranalyse wurde aufgrund der Empfindlichkeit der Substanz verzichtet.

2-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-3-methoxy-3-(2-trimethylsilyl-1-ethinyl)-1-cyclohexenylmethanol (75)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Ester **62** (17.1 g, 32.3 mmol) in abs. Toluol (150 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Es wird eine Lösung von DIBAH in CH_2Cl_2 (1.0 M, 71 ml, 71 mmol) über einen Zeitraum von 45 min zugetropft und anschließend für 90 min bei -78 °C gerührt. Nachfolgend werden 10 ml EE zugegeben, auf RT erwärmt, mit Diethylether (500 ml) verdünnt und mit ges. Natriumkaliumtartratlösung (2 \times 250 ml) gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit Diethylether (2 \times 100 ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. NaCl -Lösung (50 ml) gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (8:1) gereinigt.

Ausbeute: 12.9 g (29.0 mmol, 90%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 6:1): $R_f = 0.27$. - ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.11$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.18 [s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.62 (s, b, 1 H, OH), 1.01 [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.65-1.70 (m, 1 H, CH_2), 1.72-1.78 (m, 1 H, CH_2), 1.92-1.97 (m, 1 H, CH_2), 2.03-2.14 (m, 2 H, CH_2), 2.17-2.23 (m, 1 H, CH_2), 3.26 (s, 3 H, OCH_3), 3.79 (d, $^3J = 2.6$ Hz, 2 H, CH_2OH), 6.81-6.84 (m, 1 H, Aryl-H), 7.09-7.13 (m, 2 H, Aryl-H), 7.18-7.19 (m, 1 H, Aryl-H). - ^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.30, -4.25$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], -0.02 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 18.40 (\times , SiCMe_3), 18.54 (-, CH_2), 25.92 [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 26.88, 34.05 (-, CH_2), 51.30 (+, OCH_3), 64.13 (-, CH_2OH), 74.77 (\times ,

COMe), 92.25, 106.95 (\times , Acetylen-C), 118.76, 122.90, 128.29, 128.42 (+, Aryl-CH), 136.69, 137.54, 140.87 (\times , Aryl-C, Vinyl-C), 155.24 (\times , Aryl-COTBS). - MS (EI), m/z (%): 444 (49) [M^+], 429 (53) [$M^+ - CH_3$], 412 (82) [$M^+ - MeOH$], 394 (15) [$M^+ - MeOH - H_2O$], 382 (19) [$M^+ - MeOH - 2 CH_3$], 73 (100) [Me_3Si^+]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3395\text{ cm}^{-1}$ (s, OH), 3063 (w, Aromat), 2951, 2896, 2861 (s, CH_3 , CH_2), 2163 (m, Acetylen), 1255, 1197, 1014 (s, Ether, Alkohol). - $C_{25}H_{40}O_3Si_2$ (444.7): ber. C 67.51, H 9.06; gef. C 67.53, H 9.01.

2-{3-Azidomethyl-2-[3-(tert-butyldimethylsilyloxy)phenyl]-1-methoxy-2-cyclohexenyl}-1-ethinyl(trimethyl)silan (76)

Unter einer Argonatmosphäre wird Triphenylphosphin (10.6 g, 40.2 mmol) in abs. THF (200 ml) gelöst und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es wird DEAD (7.01 g, 40.2 mmol) zugetropft und für 20 min bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Der Alkohol **75** (13.8 g, 31.0 mmol) gelöst in abs. THF (50 ml) und eine Lösung von HN_3 in Benzol¹³⁷ (1.0 M, 42 ml, 42 mmol) werden zugetropft und die Reaktionsmischung wird für 90 min bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wird mit Diethylether (500 ml) verdünnt und mit Wasser ($2 \times 75\text{ ml}$) und ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird mit PE/EE (25:1) aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel erneut unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (25:1) gereinigt.

Ausbeute: 13.3 g (28.4 mmol, 92%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 10:1): $R_f = 0.47$. - 1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.11$ [s, 9 H, $Si(CH_3)_3$], 0.19 [s, 6 H, $Si(CH_3)_2$], 1.02 [s, 9 H, $SiC(CH_3)_3$], 1.62-1.69 (m, 2 H, CH_2), 1.89-1.98 (m, 4 H, CH_2), 3.21 (s, 3 H, OCH_3), 3.29 (d, $^2J = 12.7\text{ Hz}$, 1 H, CH_2N_3), 3.36 (d, $^2J = 12.7\text{ Hz}$, 1 H, CH_2N_3), 6.80-6.82 (m, 1 H, Aryl-H), 7.06-7.08 (m, 1 H, Aryl-H), 7.10-7.13 (m, 1 H, Aryl-H), 7.14-7.15 (m, 1 H, Aryl-H). - ^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.32$, -4.28 [+], $Si(CH_3)_2$], -0.10 [+], $Si(CH_3)_3$], 18.40 (\times , $SiCMe_3$), 18.48 (-, CH_2), 25.89 [+], $SiC(CH_3)_3$], 27.88, 33.97 (-, CH_2), 51.41 (+, OCH_3), 54.11 (-, CH_2N_3), 74.63 (\times , COMe), 92.81, 106.38 (\times , Acetylen-C), 119.07, 123.07, 124.48, 128.62 (+, Aryl-CH), 132.36, 139.91, 140.31 (\times , Aryl-C, Vinyl-C), 155.36 (\times , Aryl-COTBS). - MS (EI), m/z (%): 441 (89) [$M^+ - N_2$], 426 (45) [$M^+ - N_2 - CH_3$], 410 (40) [$M^+ - N_2 - OMe$], 352 (15) [$M^+ - N_2 - MeOH - C_4H_9$], 73 (100) [Me_3Si^+]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 2956\text{ cm}^{-1}$, 2933, 2898, 2859 (s, CH_3 , CH_2), 2095 (s, Azid), 1251, 1199, 1015 (s, Ether). - $C_{25}H_{39}N_3O_2Si_2$ (469.8): ber. C 63.92, H 8.37, N 8.94; gef. C 64.37, H 8.39, N 8.85.

3-[2-Azidomethyl-6-(1-ethinyl)-6-methoxy-1-cyclohexenyl]phenol (77)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Silylether **76** (1.51 g, 3.21 mmol) in abs. THF (20 ml) gelöst und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es wird eine Lösung von TBAF in THF (1.0 M, 6.8 ml, 6.8 mmol) zugetropft und die Reaktionsmischung für 30 min bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Lösung wird auf Phosphatpuffer pH 7 (50 ml) gegeben und mit Diethylether (300 ml) extrahiert. Die org. Phase wird mit ges. NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (4:1) gereinigt.

Ausbeute: 0.903 g (3.19 mmol, 99%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 4:1): $R_f = 0.36$. - 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.64$ -1.70 (m, 2 H, CH_2), 1.91-2.03 (m, 4 H, CH_2), 2.09 (s, 1 H, Acetylen-H), 3.17 (s, 3 H, OCH_3), 3.28 (d, $^2J = 12.9\text{ Hz}$, 1 H, CH_2N_3), 3.33 (d, $^2J =$

12.9 Hz, 1 H, CH₂N₃), 6.51-6.53 (m, 1 H, Aryl-H), 6.88-6.89 (m, 1 H, Aryl-H), 7.02-7.03 (m, 1 H, Aryl-H), 7.04-7.11 (m, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): δ = 18.50, 27.77, 34.29 (-, CH₂), 51.39 (+, OCH₃), 54.06 (-, CH₂N₃), 74.22 (+, Acetylen-CH), 76.37 (×, COMe), 83.77 (×, Acetylen-C), 114.53, 118.19, 123.26, 128.87 (+, Aryl-CH), 132.72, 139.58, 139.91 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 155.98 (×, Aryl-COH). - MS (EI), *m/z* (%): 255 (55) [M⁺ - N₂], 240 (100) [M⁺ - N₂ - CH₃], 222 (92) [M⁺ - N₂ - CH₃ - H₂O], 196 (53). - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3288 cm⁻¹ (s, OH), 2944 (s, CH₃, CH₂), 2098 (s, Azid), 1251, 1192, 1086 (s, Ether, Phenol). - C₁₆H₁₇N₃O₂ (283.3): ber. C 67.83, H 6.05, N 14.83; gef. C 67.97, H 6.35, N 14.42.

(E)-2-Tributylstannyl-2-buten-1,4-diol (**79**)

Das Stannan **79** wird nach einer Vorschrift von FLEMING et al. aus 2-Butin-1,4-diol und Tributylzinnhydrid, das mit LDA und CuBr•SMe₂ in das Stannylcuprat überführt wird, synthetisiert¹⁰³. Es läßt sich nach chromatographischer Reinigung in 38%-iger Ausbeute isolieren. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Lit.

(E)-4-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2-tributylstannyl-2-buten-1-ol (**80**)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Diol **79** (7.45 g, 19.8 mmol) in abs. DMF (100 ml) gelöst und auf -20 °C gekühlt. Es werden Imidazol (1.34 g, 19.8 mmol) und TBSCl (2.98 g, 19.8 mmol) zugegeben. Nachdem für 2 h bei -20 °C gerührt wurde, werden 10 g Eis zugegeben, mit Diethylether (300 ml) verdünnt und mit ges. NH₄Cl-Lösung (4 × 50 ml) gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit Diethylether (50 ml) zurückextrahiert, die vereinigten org. Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 20:1→10:1) gereinigt.

Ausbeute: 8.49 g (17.3 mmol, 87%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 6:1): *R_f* = 0.61. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.07 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.84-0.93 (m, 15 H, SnCH₂, CH₂CH₃), 0.90 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.27-1.36 (m, 6 H, CH₂), 1.45-1.57 (m, 6 H, CH₂), 1.82 (s, b, 1 H, OH), 4.18-4.24 (m, 2 H, CH₂O), 4.32-4.34 (m, 2 H, CH₂O), 5.68-5.72 (m, 1 H, Vinyl-H). - ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -4.30 [+ , Si(CH₃)₂], 10.93 (-, SnCH₂), 14.55 (+, CH₂CH₃), 19.19 (×, SiCMe₃), 26.80 [+ , SiC(CH₃)₃], 28.27, 30.07 (-, CH₂), 61.70, 67.75 (-, CH₂O), 140.05 (+, Vinyl-CH), 148.34 (×, CSn). - MS (EI), *m/z* (%): 435 (7) [M⁺ ¹²⁰Sn - C₄H₉], 365 (14), 303 (18), 251 (100). - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3446 cm⁻¹ (m, b, OH), 2956, 2928, 2856 (s, CH₃, CH₂). - C₂₂H₄₈O₂SiSn (491.4): ber. C 53.77, H 9.85; gef. C 54.13, H 9.55.

(E)-4-Hydroxy-3-tributylstannyl-2-butenylpivalat (**81**)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Diol **79** (7.39 g, 19.6 mmol) in abs. Pyridin (60 ml) gelöst und auf -30 °C gekühlt. Es wird Pivaloylchlorid (2.36 g, 19.6 mmol) zugetropft und bei -30 °C gerührt. Nach 90 min wird eiskaltes Wasser (20 ml) zugegeben und auf 0 °C erwärmt. Nach Rühren für weitere 30 min werden Toluol und Heptan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter verm. Druck konzentriert, der Rückstand mit Diethylether (150 ml) aufgenommen und mit ges. NaHCO₃-Lösung (40 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (8:1) gereinigt.

Ausbeute: 8.23 g (17.8 mmol, 91%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 4:1): *R_f* = 0.42. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.84-0.92 (m, 15 H, SnCH₂, CH₂CH₃), 1.17 [s, 9 H,

C(CH₃)₃, 1.24-1.33 (m, 6 H, CH₂), 1.43-1.49 (m, 6 H, CH₂), 1.95 (s, b, 1 H, OH), 4.38 (s, 2 H, CH₂OH), 4.58 (d, ³J = 6.3 Hz, 2 H, CH₂OPiv), 5.58-5.61 (m, 1 H, Vinyl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 10.11 (-, SnCH₂), 13.65 (+, CH₂CH₃), 27.13 [+ , C(CH₃)₃], 27.30, 29.08 (-, CH₂), 38.70 (×, CMe₃), 61.01, 63.40 (-, CH₂O), 132.38 (+, Vinyl-CH), 151.90 (×, CSn), 178.39 (×, C=O). - MS (EI), *m/z* (%): 462 (1) [M⁺ ¹²⁰Sn], 405 (41) [M⁺ - C₄H₉], 335 (100), 303 (11) [M⁺ - PivOH], 57 (32) [C₄H₉⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3496 cm⁻¹ (m, b, OH), 2957, 2926, 2872 (s, CH₃, CH₂), 1731, 1712 (s, C=O). - C₂₁H₄₂O₃Sn (461.3): ber. C 54.68, H 9.18; gef. C 54.51, H 9.08.

(E)-4-Hydroxy-3-iodo-2-butenylpivalat (**82**)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Stannan **81** (8.22 g, 17.8 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (30 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wird eine Lösung von Iod (4.52 g, 17.8 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (60 ml) langsam zugetropft, die Reaktionsmischung im Anschluß auf RT erwärmt, mit CH₂Cl₂ (100 ml) verdünnt und mit 20%-iger Na₂S₂O₃-Lösung (50 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 20:1→3:1) gereinigt. Ausbeute: 5.14 g (17.3 mmol, 97%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 4:1): *R_f* = 0.25. - ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 2.62 (t, ³J = 6.7 Hz, 1 H, OH), 4.32 (d, ³J = 6.7 Hz, 2 H, CH₂OH), 4.59 (d, ³J = 7.5 Hz, 2 H, CH₂OPiv), 6.37 (t, ³J = 7.5 Hz, 1 H, Vinyl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 27.09 [+ , C(CH₃)₃], 38.81 (×, CMe₃), 61.09, 66.42 (-, CH₂), 108.91 (×, CI), 136.09 (+, Vinyl-CH), 178.59 (×, C=O). - MS (EI), *m/z* (%): 298 (3) [M⁺], 281 (32) [M⁺ - OH], 196 (10) [M⁺ - PivOH], 171 (4) [M⁺ - I], 85 (50) [Me₃CCO⁺], 57 (100) [C₄H₉⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹ (m, OH), 2971, 2934, 2872 (s, CH₃, CH₂), 1730 (s, C=O), 1634 (m, Olefin). - C₉H₁₅IO₃ (298.1): ber. C 36.26, H 5.07; gef. C 36.17, H 5.21.

(E)-4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-3-iodo-2-butenylpivalat (**83**)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Alkohol **82** (3.36 g, 11.3 mmol) in abs. DMF (30 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden Imidazol (0.921 g, 13.5 mmol) und TBSCl (1.87 g, 12.4 mmol) zugegeben und für 2 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Wasser (150 ml) gegeben und mit Diethylether (2 × 75 ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (20:1) gereinigt. Ausbeute: 4.49 g (10.9 mmol, 96%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 4:1): *R_f* = 0.75. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.09 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.90 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.18 [s, 9 H, C(O)C(CH₃)₃], 4.28 (d, ⁴J = 1.1 Hz, 2 H, CH₂OTBS), 4.61 (d, ³J = 6.8 Hz, 2 H, CH₂OPiv), 6.35 (tt, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H, Vinyl-H). - ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -5.33 [+ , Si(CH₃)₂], 18.18 (×, SiCMe₃), 25.74 [+ , SiC(CH₃)₃], 27.02 [+ , C(O)C(CH₃)₃], 38.26 [×, C(O)CMe₃], 61.60, 66.55 (-, CH₂), 107.53 (×, CI), 135.96 (+, Vinyl-CH), 178.23 (×, C=O). - MS (EI), *m/z* (%): 355 (6) [M⁺ - C₄H₉], 311 (4) [M⁺ - PivO], 160 (69), 127 (32) [I⁺], 57 (100) [C₄H₉⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2957 cm⁻¹, 2858 (s, CH₃, CH₂), 1732 (s, C=O), 1634 (m, Olefin). - C₁₅H₂₉IO₃Si (412.4): Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

(E)-3,4-Diiodo-2-butenylpivalat (**84**)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Alkohol **82** (1.16 g, 3.89 mmol) in einer Mischung aus abs. Acetonitril und Diethylether (2:3, 25 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden Imidazol (0.689 g, 10.1 mmol) und Triphenylphosphin (2.04 g, 7.78 mmol) zugegeben. Nach 10 min wird Iod (2.57 g, 10.1 mmol) in kleinen Portionen zur Lösung gegeben und die Reaktionsmischung für 30 min bei 0 °C gerührt. Im Anschluß wird mit Pentan (150 ml) verdünnt und mit 20%-iger Na₂S₂O₃-Lösung (20 ml) und Wasser (2 × 20 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (15:1) gereinigt.

Ausbeute: 1.45 g (3.55 mmol, 91%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 4:1): $R_f = 0.50$. - ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 4.37 (s, 2 H, CH₂), 4.49 (s, 2 H, CH₂), 6.17 (s, 1 H, Vinyl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 16.50 (-, CH₂I), 27.12 [+ , C(CH₃)₃], 38.66 (×, CMe₃), 68.31 (-, CH₂OPiv), 105.31 (×, CI), 133.82 (+, Vinyl-CH), 177.89 (×, C=O). - MS (EI), m/z (%): 281 (41) [M⁺ - I], 180 (4) [M⁺ - I - PivO], 85 (10) [Me₃CCO⁺], 57 (100) [C₄H₉⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 2972$ cm⁻¹, 2933, 2906, 2872 (s, CH₃, CH₂), 1729 (s, C=O). - C₉H₁₄I₂O₂ (408.0): ber. C 26.49, H 3.46; gef. C 26.73, H 3.68.

(E)-3-Formyl-3-iodo-2-propenylpivalat (**85**)

Unter einer Argonatmosphäre wird PCC (2.02 g, 9.39 mmol) zu abs. CH₂Cl₂ (30 ml) gegeben und auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung des Alkohols **82** (1.40 g, 4.70 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (7 ml) wird langsam zugetropft und die Reaktionsmischung für 10 min bei 0 °C und für weitere 2 h bei RT gerührt. Der Feststoff wird durch Filtration an Kieselgel abgetrennt und der Rückstand mit Pentan/Diethylether (1:1) gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter verm. Druck entfernt.

Ausbeute: 1.30 g (4.39 mmol, 93%), gelber Feststoff, Schmp. 40-42 °C. - DC (PE/EE, 4:1): $R_f = 0.57$. - ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 4.90 (d, ³J = 4.9 Hz, 2 H, CH₂OPiv), 7.32 (t, ³J = 4.9 Hz, 1 H, Vinyl-H), 8.66 (s, 1 H, CHO). - ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 27.13 [+ , C(CH₃)₃], 38.80 (×, CMe₃), 67.35 (-, CH₂), 109.78 (×, CI), 155.07 (+, Vinyl-CH), 178.02 (×, Ester-C=O), 186.63 (+, CHO). - MS (EI), m/z (%): 297 (3) [M + H⁺], 212 (30) [M + H⁺ - Me₃CCO], 195 (40) [M⁺ - PivO], 85 (83) [Me₃CCO⁺], 57 (100) [C₄H₉⁺]. - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3014$ cm⁻¹ (m, Olefin), 2973, 2923, 2871 (s, CH₃, CH₂), 1694 (s, Aldehyd). - C₉H₁₃IO₃ (296.1): ber. C 36.51, H 4.41; gef. C 36.37, H 4.58.

(E)-4-(tert-Butylcarbonyloxy)-2-iodo-2-butensäure (**86**)

Unter einer Argonatmosphäre wird der Aldehyd **85** (295 mg, 0.996 mmol) in *t*BuOH (22 ml) gelöst. Es werden 2-Methyl-2-buten (3.49 g, 49.8 mmol) und eine Lösung von NaH₂PO₄ (837 mg, 6.97 mmol) und Natriumchlorit (80%-ig, 1.01 g, 8.97 mmol) in Wasser (10 ml) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 18 h bei RT gerührt und anschließend unter verm. Druck konzentriert. Der Rückstand wird auf Wasser (30 ml) gegeben und mit Hexan (2 × 10 ml) extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert (pH 1.5) und mit Diethylether (3 × 20 ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser (20 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt.

Ausbeute: 281 mg (0.900 mmol, 90%), farbloser Feststoff, Schmp. 102-103 °C. - DC (PE/EE, 1:1): $R_f = 0.62$. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 4.74 (d, ³J = 5.1 Hz, 2 H, CH₂), 7.54 (t, ³J = 5.1 Hz, 1 H, Vinyl-H). - ¹³C-NMR (100 MHz,

CDCl₃): δ = 27.02 [+ , C(CH₃)₃], 38.71 (× , CMe₃), 68.19 (- , CH₂), 92.52 (× , CI), 150.39 (+ , Vinyl-CH), 166.69 [× , C(O)OH], 178.28 (× , Ester-C=O). - MS (EI), m/z (%): 312 (4) [M⁺], 228 (5) [M + H⁺ - Me₃CCO], 211 (7) [M⁺ - PivO], 85 (16) [Me₃CCO⁺], 57 (100) [C₄H₉⁺]. - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3424 cm⁻¹ (m, OH), 2974, 2875 (s, CH₃, CH₂), 1729 (s, Ester), 1694 (s, Säure). - C₉H₁₃IO₄ (312.1): Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

(E)-4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-iodo-2-buten-1-ol (**87**)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Stannan **80** (8.26 g, 16.8 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (100 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wird Iod (4.27 g, 16.8 mmol) in kleinen Portionen zugegeben, die Reaktionsmischung im Anschluß auf RT erwärmt und mit 20%-iger Na₂S₂O₃-Lösung (20 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 15:1→6:1) gereinigt.

Ausbeute: 5.17 g (15.8 mmol, 94%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 6:1): R_f = 0.36. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.08 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.89 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 2.60 (s, b, 1 H, OH), 4.20-4.22 (m, 2 H, CH₂), 4.27 (s, 2 H, CH₂), 6.44-6.45 (m, 1 H, Vinyl-H). - ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -4.49 [+ , Si(CH₃)₂], 19.13 (× , SiCMe₃), 26.70 [+ , SiC(CH₃)₃], 62.18, 67.67 (- , CH₂), 105.73 (× , CI), 142.68 (+ , Vinyl-CH). - MS (EI), m/z (%): 271 (28) [M⁺ - C₄H₉], 253 (7) [M⁺ - C₄H₉ - H₂O], 144 (41) [M⁺ - C₄H₉ - I], 75 (100) [Me₃Si⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3345 cm⁻¹ (m, OH), 2955, 2929, 2885, 2857 (s, CH₃, CH₂). - C₁₀H₂₁IO₂Si (328.3): ber. C 36.59, H 6.45; gef. C 36.50, H 6.41.

(E)-4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-iodo-2-butenal (**88**)

Unter einer Argonatmosphäre wird PCC (6.30 g, 29.2 mmol) zu abs. CH₂Cl₂ (75 ml) gegeben und auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung des Alkohols **87** (4.80 g, 14.6 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (25 ml) wird langsam zugetropft und die Reaktionsmischung für 10 min bei 0 °C und für weitere 3 h bei RT gerührt. Der Feststoff wird durch Filtration an Kieselgel abgetrennt und der Rückstand mit Pentan/Diethylether (1:1) gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter verm. Druck entfernt.

Ausbeute: 2.94 g (9.01 mmol, 62%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 6:1): R_f = 0.67. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.12 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.92 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 4.53 (d, ³J = 4.5 Hz, 2 H, CH₂), 7.41 (t, ³J = 4.5 Hz, 1 H, Vinyl-H), 8.64 (s, 1 H, CHO). - ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -4.49 [+ , Si(CH₃)₂], 19.10 (× , SiCMe₃), 26.68 [+ , SiC(CH₃)₃], 68.60 (- , CH₂), 107.81 (× , CI), 162.89 (+ , Vinyl-CH), 188.07 (+ , CHO). - C₁₀H₁₉IO₂Si (326.3): Auf eine Elementaranalyse wurde aufgrund der Empfindlichkeit der Substanz verzichtet.

2-(2-Propinyloxy)tetrahydro-2H-pyran (**90**)

Der THP-Ether **90** wird aus Propargylalkohol und 3,4-Dihydro-2H-pyran unter Säure-Katalyse nach einer Vorschrift von HENBEST synthetisiert¹⁰⁸. Nach Destillation im Vakuum (69-70 °C, 16 mbar, Lit.: 78 °C, 25 mm) wird der Ether in 82%-iger Ausbeute isoliert.

Methyl 4-Tetrahydro-2H-2-pyranyloxy-2-butinoat (**91**) und *Methyl 4-Hydroxy-2-butinoat* (**92**)

Unter einer Argonatmosphäre wird Magnesium (5.70 g, 235 mmol) zu abs. THF (100 ml) gegeben. Eine Lösung von Bromethan (24.9 g, 224 mmol) in abs. THF (15 ml) wird langsam zugetropft und die Lösung für 2 h bei RT gerührt. Es wird auf 0 °C gekühlt, eine

Lösung des Acetylens **90** (28.6 g, 204 mmol) in abs. THF (30 ml) zugetropft und für weitere 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird vorsichtig zu einer 0 °C kalten Lösung von Chlorameisensäuremethylester (23.1 g, 244 mmol) in abs. THF (100 ml) gegeben und wiederum bei RT für 2 ½ h gerührt bevor Wasser (200 ml) zugegeben wird. Die org. Phase wird mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert, die vereinigten org. Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird destilliert (121-123 °C, 16 mbar, Lit.: 100-101 °C, 0.30 Torr) und anschließend durch FC mit PE/EE (Gradient 5:1→1:1) gereinigt. Ausbeute: 9.91 g (50.0 mmol, 25%). Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Lit.¹⁰⁹. Darüberhinaus werden 8.19 g (72.4 mmol, 36%) des Alkohols **92** isoliert.

Methyl (E)-4-Tetrahydro-2H-2-pyranyloxy-2-tributylstannyl-2-butenolat (93)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Acetylen **91** (2.81 g, 14.2 mmol) in abs., entgastem Benzol (40 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden Pd(PPh₃)₄¹³² (491 mg, 0.425 mmol) und Tributylzinnhydrid (4.33 g, 14.9 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 16 h gerührt, wobei langsam auf RT erwärmt wird. Das Lösungsmittel wird unter verm. Druck entfernt und der Rückstand durch FC mit PE/EE (Gradient 40:1→20:1) gereinigt.

Ausbeute: 6.13 g (12.5 mmol, 88%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 6:1): $R_f = 0.57$. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.85$ (t, ³J = 7.2 Hz, 9 H, CH₂CH₃), 0.91-0.95 (m, 6 H, SnCH₂), 1.23-1.32 (m, 6 H, CH₂), 1.42-1.59 (m, 10 H, CH₂), 1.66-1.74 (m, 1 H, CH₂), 1.79-1.85 (m, 1 H, CH₂), 3.44-3.49 (m, 1 H, CH₂O), 3.66 (s, 3 H, OCH₃), 3.68-3.87 (m, 1 H, CH₂O), 4.42 (dd, ²J = 15.8 Hz, ³J = 5 Hz, 1 H, CH₂OTHP), 4.46-4.60 (m, 2 H, CH₂OTHP, Ketal-H), 6.28 (t, ³J = 5 Hz, 1 H, Vinyl-H). - ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 10.09$ (-, SnCH₂), 13.49 (+, CH₂CH₃), 19.53, 25.30, 27.10, 28.73, 30.58 (-, CH₂), 51.25 (+, OCH₃), 62.46, 67.55 (-, CH₂O), 98.72 (+, Ketal-CH), 136.21 (×, CSn), 152.15 (+, Vinyl-CH), 171.01 (×, C=O). - MS (EI), m/z (%): 433 (8) [M⁺ ¹²⁰Sn - C₄H₉], 349 (12) [M + H⁺ - C₄H₉ - C₅H₉O], 317 (100), 85 (15) [C₅H₉O⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 2955$ cm⁻¹, 2871, 2852 (s, CH₃, CH₂), 1710 (s, C=O), 1200, 1121, 1061, 1034 (s, Ester, Ketal). - C₂₂H₄₂O₄Sn (489.3): ber. C 54.01, H 8.65; gef. C 54.01, H 8.72.

Methyl (E)-2-Iodo-4-tetrahydro-2H-2-pyranyloxy-2-butenolat (94)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Stannan **93** (1.62 g, 3.31 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (10 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wird eine Lösung von Iod (840 mg, 3.31 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (20 ml) langsam zugetropft, die Reaktionsmischung im Anschluß auf RT erwärmt, mit Diethylether (200 ml) verdünnt und mit 20%-iger Na₂S₂O₃-Lösung (40 ml), Wasser (30 ml) und ges. NaCl-Lösung (30 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (20:1) gereinigt.

Ausbeute: 0.962 g (2.95 mmol, 89%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 6:1): $R_f = 0.40$. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.30$ -1.39 (m, 1 H, CH₂), 1.48-1.60 (m, 3 H, CH₂), 1.67-1.81 (m, 2 H, CH₂), 3.45-3.51 (m, 1 H, CH₂O), 3.76 (s, 3 H, OCH₃), 3.77-3.83 (m, 1 H, CH₂O), 4.43 (dd, ²J = 16.8 Hz, ³J = 5 Hz, 1 H, CH₂OTHP), 4.53-4.60 (m, 2 H, CH₂OTHP, Ketal-H), 7.12 (t, ³J = 5 Hz, 1 H, Vinyl-H). - ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 19.18$, 25.19, 30.37 (-, CH₂), 53.20 (+, OCH₃), 62.27, 67.63 (-, CH₂O), 83.55 (×, CI), 98.63 (+, Ketal-CH), 155.94 (+, Vinyl-CH), 163.84 (×, C=O). - MS (EI), m/z (%): 326 (3) [M⁺], 242 (58) [M + H⁺ - C₅H₉O], 225 (72) [M⁺ - C₅H₉O₂], 85 (100) [C₅H₉O⁺]. - IR

(Film): $\tilde{\nu} = 2949 \text{ cm}^{-1}$, 2871 (s, CH₃, CH₂), 1712 (s, C=O), 1228, 1122, 1063, 1034 (s, Ester, Ketal). - C₁₀H₁₅IO₄ (326.1): ber. C 36.83, H 4.64; gef. C 37.09, H 4.59.

tert-Butyl (4-Methoxyphenyl)carbamate (96)

Das Carbamat **96** wird nach einer Vorschrift von KONDO et al. aus 4-Methoxyanilin und Di-*tert*-butyldicarbonat in 97%-iger Ausbeute synthetisiert¹¹². Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Lit.

tert-Butyl (2-Iodo-4-methoxyphenyl)carbamate (97)

Das Iodid **97** wird nach einer Vorschrift von KONDO et al. aus dem Carbamat **96** nach Metallierung mit *t*BuLi und Zugabe von 1,2-Diodethan in 65%-iger Ausbeute synthetisiert¹¹². Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Lit.

tert-Butyl {4-Methoxy-2-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}carbamate (98)

Das Acetylen **98** wird nach einer Vorschrift von KONDO et al. aus dem Iodid **97** und Trimethylsilylacetylen¹³⁰ unter Palladium-Katalyse in 96%-iger Ausbeute synthetisiert¹¹². Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Lit.

tert-Butyl (2-Ethynyl-4-methoxyphenyl)carbamate (99)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Acetylen **98** (2.52 g, 7.89 mmol) in MeOH/CH₂Cl₂ (20 ml, 1:1) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wird K₂CO₃ (2.18 g, 15.8 mmol) zugegeben, für 30 min bei 0 °C und für weitere 60 min bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Phosphatpuffer pH 7 (30 ml) neutralisiert und mit Diethylether (100 ml) verdünnt. Die wäßrige Phase wird mit Diethylether extrahiert (2 × 40 ml). Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (40 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (10:1) gereinigt.

Ausbeute: 1.88 g (7.60 mmol, 96%), farbloser Feststoff, Schmp. 56 °C. - DC (PE/EE, 4:1): $R_f = 0.52$. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.50$ [s, 9 H, C(CH₃)₃], 3.43 (s, 1 H, Acetylen-H), 3.74 (s, 3 H, OCH₃), 6.89 (dd, ³J = 9 Hz, ⁴J = 3 Hz, 1 H, Aryl-H), 6.92 (d, ⁴J = 3 Hz, 1 H, Aryl-H), 7.03 (s, 1 H, NH), 8.00 (d, b, ³J = 9 Hz, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 28.33$ [+ , C(CH₃)₃], 55.57 (+, OCH₃), 79.40, 80.59 (×, Acetylen-C, CMe₃), 83.67 (+, Acetylen-CH), 111.07 (×, Aryl-C), 116.57, 116.61, 119.56 (+, Aryl-CH), 134.01 (×, Aryl-CN), 152.66, 154.39 (×, Aryl-COMe, C=O). - MS (EI), m/z (%): 247 (28) [M⁺], 191 (100) [M + H⁺ - C₄H₉], 174 (5) [M⁺ - C₄H₉O], 147 (20). - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3419 \text{ cm}^{-1}$ (s, NH), 3271 (s, Acetylen), 3003 (w, Aromat), 2983, 2937, 2859 (s, CH₃), 1720 (s, C=O), 1522 (s, NH). - C₁₄H₁₇NO₃ (247.3): ber. C 68.00, H 6.93, N 5.66; gef. C 68.03, H 6.89, N 5.59.

tert-Butyl 2-[(2-Iodo-1-ethynyl)-4-methoxyphenyl]carbamate (100)

Unter einer Argonatmosphäre werden Iod (3.69 g, 14.6 mmol) und Morpholin (3.80 g, 3.81 mmol) zu abs. Benzol (15 ml) gegeben und für 15 min gerührt. Es wird eine Lösung des Acetylens **99** (1.80 g, 7.28 mmol) in abs. Benzol (15 ml) zugetropft und die Lösung bei RT gerührt. Nach 15 h wird 20%-ige Na₂S₂O₃-Lösung (30 ml) zugegeben, mit Diethylether (50 ml) verdünnt und die wäßrige Phase mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser (30 ml) und ges. NaCl-Lösung (30 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 10:1→5:1) gereinigt.

Ausbeute: 2.64 g (7.09 mmol, 97%), farbloser Feststoff, Schmp. 92-93 °C. - DC (PE/EE, 4:1): $R_f = 0.48$. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.53$ [s, 9 H, C(CH₃)₃], 3.75 (s, 3 H,

OCH₃), 6.86-6.92 (m, 3 H, Aryl-H, NH), 7.97 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 12.50 (×, Acetylen-CI), 28.36 [+ , C(CH₃)₃], 55.59 (+, OCH₃), 82.25 (×, CMe₃), 89.90 (×, Acetylen-C), 112.08, 116.78, 119.76 (+, Aryl-CH), 134.35 (×, Aryl-CN), 152.67, 154.35 (×, Aryl-COME, C=O). - MS (EI), *m/z* (%): 373 (16) [M⁺], 317 (98) [M + H⁺ - C₄H₉], 299 (4) [M + H⁺ - C₄H₉], 273 (35), 258 (42), 57 (100) [C₄H₉⁺]. - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3409 cm⁻¹ (s, NH), 3065 (m, Aromat), 2978, 2932 (s, CH₃), 2159 (w, Acetylen), 1713 (s, C=O), 1520 (s, NH). - C₁₄H₁₆INO₃ (373.2): ber. C 45.06, H 4.32, N 3.75; gef. C 45.29, H 4.37, N 3.68.

tert-Butyl 4-Methoxy-2-[(4-trimethylsilyl)-1,3-butadiinyl]phenylcarbamate (**101**)

Aus dem Acetylen **100**: Unter einer Argonatmosphäre wird das Iodid **100** (1.91 g, 5.12 mmol) in abs., entgastem Pyrrolidin (8 ml) gelöst. Bei 0 °C werden Trimethylsilylacetylen¹³⁰ (1.01 g, 10.2 mmol) und CuI (97 mg, 0.51 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 30 min bei 0 °C gerührt. Es wird ges. NH₄Cl-Lösung (30 ml) zugegeben und mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (30 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 20:1→4:1) gereinigt. Neben dem Diin **101** (309 mg, 0.900 mmol, 18%) erhält man die dimere Verbindung **102**:

Ausbeute: 475 mg (0.964 mmol, 38%), roter Feststoff, Schmp. 160-163 °C. - DC (PE/EE, 4:1): *R_f* = 0.33. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.54 [s, 18 H, C(CH₃)₃], 3.78 (s, 6 H, OCH₃), 6.93-6.99 (m, 6 H, Aryl-H, NH), 8.02 (d, ³J = 9.0 Hz, 2 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 28.36 [+ , C(CH₃)₃], 55.63 (+, OCH₃), 79.01, 79.38, 80.97 (×, Acetylen-C, CMe₃), 110.79 (×, Aryl-C), 116.91, 117.73, 120.22 (+, Aryl-CH), 134.86 (×, Aryl-CN), 152.61, 154.59 (×, Aryl-COME, C=O). - MS (EI), *m/z* (%): 492 (12) [M⁺], 392 (31) [M + H⁺ - C₄H₉ - CO₂], 336 (18), 292 (82), 249 (100), 57 (98) [C₄H₉⁺]. - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3403 cm⁻¹ (s, NH), 2977 (s, CH₃), 2144 (w, Acetylen), 1713 (s, C=O), 1519 (s, NH). - C₂₈H₃₂N₂O₆ (492.5): Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet.

Aus dem Acetylen **99**: Unter einer Argonatmosphäre wird das Acetylen **103** (103 mg, 0.417 mmol) in abs., entgastem Pyrrolidin (5 ml) gelöst. Bei 0 °C werden das Iodid **103** (187 mg, 0.833 mmol) und CuI (8 mg, 50 μmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 2 h bei 0 °C gerührt. Es wird ges. NH₄Cl-Lösung (30 ml) zugegeben und mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (30 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 20:1→4:1) gereinigt. Neben dem Diin **101** (10 mg, 29 μmol, 6%) werden 13 mg (26 μmol, 13%) der dimeren Verbindung **102** isoliert.

Aus dem Iodid **97**: Unter einer Argonatmosphäre wird das Iodid **97** (1.25 g, 3.60 mmol) in abs., entgastem Triethylamin (16 ml) gelöst. Bei 0 °C werden Pd₂(dba)₃•CHCl₃¹³³ (186 mg, 0.180 mmol), CuI (34 mg, 0.18 mmol) und Triphenylphosphin (94 mg, 0.36 mmol) zugegeben. Nach 10 min wird das Diin **107** (1.10 g, 9.00 mmol) zugetropft, die Reaktionslösung nach 30 min auf RT erwärmt und für 22 h gerührt. Es werden Wasser (30 ml) und Diethylether (50 ml) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird filtriert und die wäßrige Phase mit Diethylether (2 × 30 ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (30 ml) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das

Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (20:1) gereinigt.

Ausbeute: 1.01 g (2.94 mmol, 82%), gelber Feststoff, Schmp. 100-102 °C. - DC (PE/EE, 4:1): $R_f = 0.68$. - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.24$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.51 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 3.73 (s, 3 H, OCH_3), 6.87-6.91 (m, 3 H, Aryl-H, NH), 7.97 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1 H, Aryl-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.62$ [+], $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 28.23 [+], $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 55.52 (+, OCH_3), 72.29 (\times , Acetylen-C), 80.08, 80.89 (\times , Acetylen-C, CMe_3), 87.33, 92.99 (\times , Acetylen-C), 110.59 (\times , Aryl-C), 117.13, 117.63, 120.06 (+, Aryl-CH), 135.15 (\times , Aryl-CN), 152.74, 154.59 (\times , Aryl-COMe, C=O). - MS (EI), m/z (%): 287 (90) [$\text{M} + \text{H}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 243 [$\text{M} + \text{H}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CO}_2$], 228 (45), 57 (100) [C_4H_9^+]. - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3386$ cm^{-1} (s, NH), 2969 (s, CH_3), 2210, 2105 (m, Acetylen), 1717 (s, C=O), 1520 (s, NH). - $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{Si}$ (343.5): Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden. - HRMS ($\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{Si}$): ber. 343.1604, gef. 343.1614.

2-Iodo-1-ethinyl(trimethyl)silan (103)

Das Iodid **103** wird nach einer Vorschrift von AMATORE et al. aus Trimethylsilylacetylen¹³⁰ und NIS in 79%-iger Ausbeute synthetisiert¹¹⁶. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Lit.

1,4-Dichlor-2-butin (105)

Das Dichlorid **105** wird nach einer Vorschrift von BRANDSMA aus Butindiol und Thionylchlorid in 78%-iger Ausbeute synthetisiert¹¹⁷. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Lit.

1,3-Butadiin (106)

Das Butadiin **106** wird nach einer Vorschrift von BRANDSMA aus dem Dichlorid **105** in 74%-iger Ausbeute synthetisiert¹¹⁷.

1,3-Butadiinyl(trimethyl)silan (107)

Das Butadiin **107** wird nach einer Vorschrift von BRANDSMA aus dem Diin **106** in 48%-iger Ausbeute synthetisiert¹¹⁷. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Lit.

tert-Butyl 4-Methoxy-2-[(E)-2-tributylstannyl-4-trimethylsilyl-1-buten-3-ynyl]carbammat (108)

Addition des Stannylcuprats: Unter einer Argonatmosphäre wird CuCN (44 mg, 0.49 mmol) zu abs. THF (5 ml) gegeben und auf -35 °C gekühlt. Es wird eine 1.6 M Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan (0.61 ml, 0.98 mmol) zugetropft, für 30 min bei -35 °C gerührt und anschließend auf -78 °C gekühlt. Zu der klaren Reaktionsmischung werden Tributylzinnhydrid (0.285 g, 0.978 mmol) und nach 30 min eine Lösung des Diins **101** (140 mg, 0.408 mmol) in abs. THF (5 ml) langsam zugetropft. Es wird für 15 h bei -78 °C gerührt. Es werden MeOH (1.5 ml) und ges. NH_4Cl -Lösung (1.5 ml) zugegeben, auf RT erwärmt und für 90 min gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf ges. NaCl -Lösung (20 ml) gegeben und mit Diethylether (2×50 ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 20:1→5:1) gereinigt. Ausbeute: 161 mg (0.254 mmol, 62%).

Palladium-Katalyse: Unter einer Argonatmosphäre wird das Diin **101** (781 mg, 2.27 mmol) in abs., entgastem Benzol (25 ml) gelöst. Es werden $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ¹³² (79 mg, 68 μmol) und Tributylzinnhydrid (794 mg, 2.73 mmol) zugegeben und für 15 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Wasser (30 ml) gegeben und mit Diethylether (100 ml) extrahiert. Die org. Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (25:1) gereinigt.

Ausbeute: 1.12 g (1.77 mmol, 78%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 4:1): $R_f = 0.73$. - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.16$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.91 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 9 H, CH_2CH_3), 1.05-1.09 (m, 6 H, SnCH_2), 1.33-1.38 (m, 6 H, CH_2), 1.48 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.50-1.61 (m, 6 H, CH_2), 3.78 (s, 3 H, OCH_3), 6.29 (s, b, 1 H, NH), 6.74 (s, 1 H, Vinyl-H), 6.81 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 3.1$ Hz, 1 H, Aryl-H), 7.46 (s, b, 1 H, Aryl-H), 7.70 (s, b, 1 H, Aryl-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.04$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 10.59 (-, SnCH_2), 13.70 (+, CH_2CH_3), 27.29 (-, CH_2), 28.37 [+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.89 (-, CH_2), 55.54 (+, OCH_3), 80.02 (\times , CMe_3), 107.27, 109.10 (\times , Acetylen-C), 112.40, 115.52, 117.09 (+, Aryl-CH), 127.87, 128.51 (\times , Aryl-C, Aryl-CN), 142.14 (+, Vinyl-CH), 153.82, 156.38 (\times , Aryl-COMe, C=O), 206.51 (\times , CSn). - MS (EI), m/z (%): 520 (25) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_9 - \text{H}$], 502 (100), 476 (2) [$\text{M}^+ - \text{H} - 2 \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CO}_2$]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3226 \text{ cm}^{-1}$ (m, NH), 2955, 2927 (s, CH_3 , CH_2), 2202 (m, Acetylen), 1692 (s, C=O), 1505 (s, NH). - $\text{C}_{31}\text{H}_{53}\text{NO}_3\text{SiSn}$ (634.5): ber. C 58.68, H 8.42, N 2.21; gef. C 58.51, H 8.20, N 2.30.

tert-Butyl 4-Methoxy-2-[(1Z,3Z)-3-(tert-butylcarbonyloxymethyl)-5-formyl-2-(2-trimethylsilyl-1-ethinyl)-1,3-pentadienyl]-phenylcarbamate (109)

Unter einer Argonatmosphäre werden das Iodid **85** (191 mg, 0.644 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3^{133}$ (12 mg, 23 μmol), CuI (66 mg, 0.36 mmol) und Triphenylphosphin (12 mg, 46 μmol) zu abs. NMP (4 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wird durch mehrmaliges vorsichtiges Evakuieren der Reaktionsapparatur (Hochvakuum) und Belüften mit Argon entgast und für 10 min gerührt. Eine Lösung des Stannans **108** (292 mg, 0.460 mmol) in abs., entgastem NMP (2 ml) wird zugetropft und der Reaktionskolben in ein 40 °C warmes Ölbad getaucht. Die Reaktionsmischung wird für 15 h bei 40 °C gerührt, auf RT gekühlt, auf Wasser (10 ml) und Diethylether (30 ml) gegeben und filtriert. Die wäßrige Phase wird mit Diethylether (20 ml) extrahiert, die vereinigten org. Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (6:1) gereinigt.

Ausbeute: 116 mg (0.226 mmol, 49%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 4:1): $R_f = 0.46$. - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.15$ [s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.23 [s, 9 H, $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.47 [s, 9 H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$], 3.78 (s, 3 H, OCH_3), 5.09 (d, $^3J = 5.7$ Hz, 2 H, CH_2), 6.44 (s, b, 1 H, NH), 6.56 (t, $^3J = 5.7$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 6.81 (s, 1 H, Vinyl-H), 6.87 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.9$ Hz, 1 H, Aryl-H), 7.56-7.63 (m, 2 H, Aryl-H), 9.54 (s, 1 H, CHO). - $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.39$ [+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 27.18 [+ , $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.32 [+ , $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$], 38.78 [\times , $\text{C}(\text{O})\text{CMe}_3$], 55.59 (+, OCH_3), 61.66 (-, CH_2), 80.36 (\times , OCMe_3), 101.52, 102.93 (\times , Acetylen-C), 113.17 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 113.58 (\times , Aryl-C, Vinyl-C), 116.04 (+, Vinyl-CH, Aryl-CH), 127.29 (\times , Vinyl-C, Aryl-C), 137.77 (+, Vinyl-CH, Aryl-CH), 141.29 (\times , Vinyl-C, Aryl-C), 148.11 (+, Vinyl-CH), 153.63, 155.94 (\times , Aryl-COMe, Carbamat-C=O), 178.04 (\times , Ester-C=O), 190.97 (+, CHO). - MS (EI), m/z (%): 513 (8) [M^+], 439 (4) [$\text{M} + \text{H}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CO}_2$], 355 (100) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CO}_2$]. - $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{NO}_6\text{Si}$ (513.7): Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

tert-Butyl 4-Methoxy-2-[(1Z,3Z)-5-(methylcarbonyloxy)-3-(tetrahydro-2H-2-pyraniloxy-methyl)-2-(2-trimethylsilyl-1-ethinyl)-1,3-pentadienyl]phenylcarbamate (110)

Unter einer Argonatmosphäre werden das Iodid **94** (79 mg, 0.24 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3^{133}$ (5 mg, 5 μmol), CuI (27 mg, 0.14 mmol) und Triphenylarsin (11 mg, 37 μmol) zu abs. NMP (1 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wird durch mehrmaliges vorsichtiges Evakuieren der Reaktionsapparatur (Hochvakuum) und Belüften mit Argon

entgast und für 10 min gerührt. Eine Lösung des Stannans **108** (118 mg, 0.186 mmol) in abs., entgastem NMP (1 ml) wird zugetropft und der Reaktionskolben in ein 50 °C warmes Ölbad getaucht. Die Reaktionsmischung wird für 6 h bei 50 °C gerührt, auf RT gekühlt, auf Wasser (15 ml) und Diethylether (15 ml) gegeben und filtriert. Die wäßrige Phase wird mit Diethylether (15 ml) extrahiert, die vereinigten org. Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (6:1) gereinigt.

Ausbeute: 55 mg (0.10 mmol, 54%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 4:1): $R_f = 0.26$. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.15$ [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 1.47 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.49-1.62 (m, 4 H, CH₂), 1.65-1.86 (m, 2 H, CH₂), 3.49-3.54 (m, 1 H, CH₂O), 3.77 (s, 3 H, OCH₃), 3.82 (s, 3 H, OCH₃), 3.83-3.89 (m, 1 H, CH₂O), 4.34 (dd, ² $J = 15$ Hz, ³ $J = 6$ Hz, 1 H, CH₂OTHP), 4.52 (dd, ² $J = 15$ Hz, ³ $J = 5$ Hz, 1 H, CH₂OTHP), 4.64-4.66 (m, 1 H, Ketal-H), 6.21 (s, b, NH), 6.56-6.59 (m, 1 H, Vinyl-H), 6.79 (s, 1 H, Vinyl-H), 6.83 (dd, ³ $J = 8.8$ Hz, ⁴ $J = 2.9$ Hz, 1 H, Aryl-H), 7.52 (s, b, 2 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.48$ [+ , Si(CH₃)₃], 19.21, 25.29 (-, CH₂), 28.24 [+ , C(CH₃)₃], 30.42 (-, CH₂), 51.94, 55.48 (+, OCH₃), 62.20, 65.02 (-, CH₂O), 80.36 (×, CMe₃), 98.45 (+, Ketal-CH), 100.77, 104.06 (×, Acetylen-C), 113.75, 115.64 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 121.12 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 124.70 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 129.29 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 132.85 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 134.23 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 137.33 (+, Vinyl-CH), 145.20 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 153.67, 156.12 (×, Aryl-COMe, Carbat-C=O), 167.48 (×, Ester-C=O). - MS (EI), m/z (%): 543 (6) [M⁺], 469 (5), 443 (6) [M + H⁺ - C₄H₉ - CO₂], 403 (25), 359 (38), 85 (100) [C₅H₉O⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3339$ cm⁻¹ (m, b, NH), 2954 (s, CH₃, CH₂), 2144 (m, Acetylen), 1727 (s, Ester), 1515 (s, NH). - C₂₉H₄₁NO₇Si (543.7): ber. C 64.06, H 7.60, N 2.58; gef. C 64.28, H 7.64, N 2.62.

tert-Butyl 2-[(1Z,3Z)-5-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-3-(tert-butylcarbonyloxymethyl)-2-(2-trimethylsilyl-1-ethinyl)-1,3-pentadienyl]-4-methoxyphenylcarbamate (111)

Unter einer Argonatmosphäre werden das Iodid **83** (609 mg, 1.48 mmol), Pd₂(dba)₃•CHCl₃¹³³ (27 mg, 26 μmol), CuI (151 mg, 0.791 mmol) und Triphenylarsin (65 mg, 0.21 mmol) zu abs. NMP (4 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wird durch mehrmaliges vorsichtiges Evakuieren der Reaktionsapparatur (Hochvakuum) und Belüften mit Argon entgast und für 10 min gerührt. Eine Lösung des Stannans **108** (670 mg, 1.05 mmol) in abs., entgastem NMP (4 ml) wird zugetropft und der Reaktionskolben in ein 50 °C warmes Ölbad getaucht. Die Reaktionsmischung wird für 26 h bei 50 °C gerührt, auf RT gekühlt, auf Wasser (40 ml) und Diethylether (100 ml) gegeben und filtriert. Die wäßrige Phase wird mit Diethylether (50 ml) extrahiert, die vereinigten org. Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 30:1→15:1) gereinigt.

Ausbeute: 564 mg (0.895 mmol, 85%), gelbes Öl. - DC (PE/EE, 4:1): $R_f = 0.53$. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.10$ [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.14 [s, 9 H, Si(CH₃)₃], 0.89 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.21 [s, 9 H, C(O)C(CH₃)₃], 1.47 [s, 9 H, OC(CH₃)₃], 3.77 (s, 3 H, OCH₃), 4.49 (s, 2 H, CH₂OTBS), 4.84 (d, ³ $J = 6.4$ Hz, 2 H, CH₂OPiv), 6.24 (s, b, 1 H, NH), 6.26 (t, ³ $J = 6.4$ Hz, 1 H, Vinyl-H), 6.83 (dd, ³ $J = 9$ Hz, ⁴ $J = 3$ Hz, 1 H, Aryl-H), 7.02 (s, 1 H, Vinyl-H), 7.48 (d, ⁴ $J = 3$ Hz, 1 H, Aryl-H), 7.59 (m, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): $\delta = -5.06$ [+ , Si(CH₃)₂], -0.28 [+ , Si(CH₃)₃], 18.45 (×, SiCMe₃), 26.11 [+ , SiC(CH₃)₃], 27.29 [+ , C(O)C(CH₃)₃], 28.40 [+ , OC(CH₃)₃], 38.80

[\times , C(O)CMe₃], 55.12 (+, OCH₃), 59.06, 61.27 (-, CH₂), 79.72 (\times , OCMe₃), 102.85, 103.20 (\times , Acetylen-C), 114.81, 115.18, 124.31 (+, Aryl-CH), 124.77 (\times , Aryl-C), 128.97, 130.21 (\times , Vinyl-C, Aryl-CN), 134.77 (+, Vinyl-CH), 140.44 (\times , Vinyl-C), 142.67 (+, Vinyl-CH), 153.20, 156.17 (\times , Aryl-COMe, Carbatat-C=O), 177.53 (\times , Ester-C=O). - MS (EI), m/z (%): 629 (24) [M⁺], 573 (4) [M + H⁺ - C₄H₉], 529 (20) [M + H⁺ - C₄H₉ - CO₂], 370 (62), 159 (70), 57 (100) [C₄H₉⁺]. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3346 cm⁻¹ (m, NH), 2958, 2931 (s, CH₃, CH₂), 2139 (m, Acetylen), 1729 (s, Ester), 1655 (s, Carbatat), 1514 (s, NH). - C₃₄H₅₅NO₆Si₂ (630.0): ber. C 64.82, H 8.80, N 2.22; gef. C 64.97, H 8.71, N 1.96.

Methyl 3-Bromo-2-propinoat (113)

Das Bromid **113** wird aus Methyl Propiolat und NBS nach einer Vorschrift von LEROY synthetisiert¹²¹. Es läßt sich nach Destillation im Vakuum (Kugelrohr, 50-70 °C, 3 mbar, Lit.: RT, 0.1 mm) in 83%-iger Ausbeute isolieren. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Lit.

Methyl 3-Bromobicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-2-carboxylat (115)

Das Bromid **115** wird nach einer Vorschrift von CHAMBERLAIN et al. aus dem Bromid **113** und Cyclohexadien synthetisiert¹²⁰. Nach chromatographischer Reinigung wird es in 78%-iger Ausbeute isoliert.

Methyl 3-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-2-carboxylat (116)

Suzuki-Reaktion: Unter einer Argonatmosphäre werden das Bromid **115** (269 mg, 1.11 mmol), Triphenylarsin (68 mg, 0.22 mmol), Pd₂(dba)₃•CHCl₃¹³³ (27 mg, 55 μ mol) und die Boronsäure **33** (321 mg, 1.27 mmol) in abs. Dioxan (5 ml) gelöst. Es wird eine wäßrige Na₂CO₃-Lösung (2.0 M, 1.2 ml) zugegeben und der Reaktionskolben in ein 45 °C warmes Ölbad getaucht. Die Reaktionsmischung wird für 90 min bei 45 °C gerührt, auf RT gekühlt, mit Diethylether (100 ml) verdünnt und mit Wasser (2 \times 20 ml) und ges. NaCl-Lösung (20 ml) gewaschen. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (20:1) gereinigt. Ausbeute: 185 mg (0.500 mmol, 45%).

Aryl-Zink-Verbindung als metallorganische Komponente: Unter einer Argonatmosphäre wird der Aromat **32** (0.450 g, 1.57 mmol) in abs. THF (4 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Es wird eine 1.6 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (0.98 ml, 1.6 mmol) zugetropft, für 15 min gerührt und anschließend eine Lösung von Zinkbromid (353 mg, 1.57 mmol) in abs. THF (3 ml) zugetropft. Es wird für eine Minute bei 0 °C gerührt und erneut auf -78 °C gekühlt bevor eine Lösung von Pd₂(dba)₃•CHCl₃¹³³ (31 mg, 60 μ mol), Triphenylphosphin (63 mg, 0.24 mmol) und dem Bromid **115** (293 mg, 1.21 mmol) in abs. THF (3 ml) zugegeben wird. Die Lösung wird für 15 h gerührt wobei langsam auf RT erwärmt wird. Die Aufarbeitung und Reinigung erfolgt wie oben beschrieben. Ausbeute: 179 mg (0.483 mmol, 40%).

Stille-Reaktion: Unter einer Argonatmosphäre werden das Bromid **115** (9.13 g, 37.6 mmol), Pd₂(dba)₃•CHCl₃¹³³ (0.683 g, 1.31 mmol), CuI (5.36 g, 28.2 mmol) und Triphenylarsin (1.61 g, 5.26 mmol) zu abs. NMP (80 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wird durch mehrmaliges vorsichtiges Evakuieren der Reaktionsapparatur (Hochvakuum) und Belüften mit Argon entgast und für 10 min gerührt. Das Stannan **60** (22.4 g, 45.1 mmol) wird zugetropft und der Reaktionskolben in ein 45 °C warmes Ölbad getaucht. Die Reaktionsmischung wird für 26 h bei 45 °C gerührt, auf RT gekühlt, auf Wasser (200 ml) und Diethylether (100 ml) gegeben und filtriert. Die wäßrige Phase wird mit Diethylether (4 \times 100 ml) extrahiert, die vereinigten org. Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (50 ml)

gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 50:1→15:1) gereinigt.

Ausbeute: 8.32 g (22.5 mmol, 60%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 8:1): $R_f = 0.54$. - ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.18$ [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.97 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.38-1.46 (m, 2 H, CH₂), 1.49-1.56 (m, 2 H, CH₂), 3.53 (s, 3 H, OCH₃), 3.79-3.82 (m, 1 H, CH), 4.21-4.23 (m, 1 H, CH), 6.36-6.39 (m, 1 H, Vinyl-H), 6.43-6.46 (m, 1 H, Vinyl-H), 6.64-6.65 (m, 1 H, Aryl-H), 6.72-6.77 (m, 2 H, Aryl-H), 7.14 (t, ³J = 7.8 Hz, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = -4.38$ [+ , Si(CH₃)₂], 18.17 (×, SiCMe₃), 24.64, 24.80 (-, CH₂), 25.68 [+ , SiC(CH₃)₃], 38.93, 45.82 (+, CH), 51.15 (+, OCH₃), 118.99, 119.10, 120.43, 128.67 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 132.08 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 133.02, 135.22 (+, Aryl-CH, Vinyl-CH), 141.01, 155.14, 155.97 (×, Aryl-COMe, Vinyl-C), 166.85 (×, C=O). - MS (EI), m/z (%): 370 (12) [M⁺], 342 (10) [M⁺ - C₂H₄], 313 (4) [M⁺ - C₄H₉], 285 (6) [M⁺ - C₂H₄ - C₄H₉], 253 (100). - IR (Film): $\tilde{\nu} = 3058$ cm⁻¹ (m, Aromat, Olefin), 2953, 2858 (s, CH₃, CH₂), 1704 (s, C=O), 1634 (m, Aromat, Olefin). - C₂₂H₃₀O₃Si (370.6): Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden. - HRMS (C₂₂H₃₀O₃Si): ber. 370.1964, gef. 370.1959.

Methyl 3-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-5,6-dihydroxybicyclo[2.2.2]oct-2-en-2-carboxylat (117)

Oxidation mit NMO: Unter einer Argonatmosphäre wird das Olefin **116** (200 mg, 0.540 mmol) in THF/*t*BuOH/Wasser (7 ml, 5:2:1) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden NMO (70 mg, 0.59 mmol) und eine 3.9 mM Lösung von OsO₄ in *t*BuOH (4.1 ml, 16 μmol) zugetropft und die Reaktionsmischung für 23 h gerührt, wobei langsam auf RT erwärmt wird. Die Reaktionsmischung wird unter verm. Druck konzentriert, der Rückstand mit 5%-iger Na₂S₂O₃-Lösung (5 ml) aufgenommen und mit Diethylether (2 × 20 ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung (10 ml) gewaschen mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (2:1) gereinigt. Ausbeute: 61 mg (0.15 mmol, 28%).

*Oxidation mit *t*BuOOH:* Unter einer Argonatmosphäre wird das Olefin **116** (245 mg, 0.661 mmol) in Aceton (10 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden eine 70%-ige Lösung von *t*BuOOH in Wasser (0.14 ml, 1.1 mmol) und eine 3.9 mM Lösung von OsO₄ in *t*BuOH (0.34 ml, 1.3 μmol) zugetropft und die Reaktionsmischung für 45 min bei 0 °C gerührt und anschließend auf RT erwärmt. Nach 20 h wird erneut eine 70%-ige Lösung von *t*BuOOH in Wasser (0.14 ml, 1.1 mmol) zugetropft und nach einer weiteren h Rühren bei RT wird die Reaktionsmischung unter verm. Druck konzentriert. Der Rückstand wird wie oben beschrieben durch FC gereinigt.

Ausbeute: 98 mg (0.24 mmol, 37%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 2:1): $R_f = 0.27$. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.18$ [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.96 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.40-1.47 (m, 2 H, CH₂), 1.50-1.56 (m, 3 H, CH₂, OH), 2.51 (d, ³J = 4.9 Hz, 1 H, OH), 3.02-3.05 (m, 1 H, CH), 3.29-3.30 (m, 1 H, CH), 3.57 (s, 3 H, OCH₃), 3.90-3.93 (m, 1 H, CHOH), 3.99-4.00 (m, 1 H, CHOH), 6.73-6.75 (m, 1 H, Aryl-H), 6.80-6.81 (m, 1 H, Aryl-H), 6.89-6.92 (m, 1 H, Aryl-H), 7.14-7.18 (m, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = -4.56$ [+ , Si(CH₃)₂], 18.02 (×, SiCMe₃), 21.10, 21.28 (-, CH₂), 25.55 [+ , SiC(CH₃)₃], 39.46, 45.89 (+, CH), 51.47 (+, OCH₃), 70.11, 70.16 (+, CHOH), 119.19, 119.46, 120.85 (+, Aryl-CH), 127.62 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 128.78 (+, Aryl-CH), 141.55, 152.56, 155.31 (×, Aryl-COMe, Vinyl-C), 166.24 (×, C=O). - MS (EI), m/z (%): 404 (31)

[M⁺], 372 (13) [M⁺ - MeOH], 344 (15) [M⁺ - MeOH - H₂O], 255 (100). - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3433 cm⁻¹ (s, b, OH), 3062 (m, Aromat, Olefin), 2953, 2860 (s, CH₃, CH₂), 1705 (s, C=O). - HRMS (C₂₂H₃₂O₅Si): ber. 404.2019, gef. 404.2033.

7-[3-(tert-Butyldimethylsilyloxy)phenyl]-6-hydroxymethyl-1,3,3a,4,5,6-hexahydro-1-iso-benzofuranon (118)

Unter einer Argonatmosphäre wird das Olefin **116** (379 mg, 1.02 mmol) in abs. CH₂Cl₂ und abs. MeOH (10 ml, 1:1) gelöst. Es werden abs. Pyridin (0.75 ml) und eine ges. Lösung von Sudan III in abs. EtOH (0.2 ml) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf -78 °C gekühlt und ein Ozonstrom durchgeleitet bis die Farbe der Lösung von rot nach gelb umschlägt. Im Anschluß wird bei RT ein Argonstrom durchgeleitet, um überschüssiges Ozon zu entfernen. Es wird erneut auf -78 °C gekühlt, Natriumborhydrid (135 mg, 3.58 mmol) zugegeben und für 14 h gerührt, wobei langsam auf RT erwärmt wird. Es wird 10%-ige Salzsäurelösung (2 ml) zugegeben, nach 15 min unter verm. Druck konzentriert und mit Diethylether (100 ml) verdünnt. Die org. Phase wird mit 10%-iger Salzsäurelösung (15 ml) gewaschen und die wäßrige Phase mit Diethylether (3 × 20 ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird durch FC mit PE/EE (Gradient 2:1→13:10) gereinigt.

Ausbeute: 163 mg (0.435 mmol, 43%), farbloses Öl. - DC (PE/EE, 1:1): R_f = 0.47. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.16, 0.17 [s, 6 H, Si(CH₃)₂], 0.95 [s, 9 H, SiC(CH₃)₃], 1.34-1.44 (m, 1 H, CH₂), 1.74-1.83 (m, 1 H, CH₂), 1.89-1.95 (m, 1 H, CH₂), 2.19-2.24 (m, 1 H, CH₂), 2.70-2.75 (m, 1 H, CH), 2.95-3.05 (m, 1 H, CH), 3.33 (dd, ²J = 11 Hz, ³J = 7.4 Hz, 1 H, CH₂O), 3.46 (dd, ²J = 11 Hz, ³J = 3.3 Hz, 1 H, CH₂O), 3.79 (dd, ²J = 8.2 Hz, ³J = 10.3 Hz, 1 H, CH₂O), 4.48 (t, ²J = ³J = 8.2 Hz, 1 H, CH₂O), 6.59-6.60 (m, 1 H, Aryl-H), 6.71-6.73 (m, 1 H, Aryl-H), 6.77-6.80 (m, 1 H, Aryl-H), 7.16-7.20 (m, 1 H, Aryl-H). - ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = -4.69, -4.59 [+ , Si(CH₃)₂], 17.99 (×, SiCMe₃), 21.27, 24.54 (-, CH₂), 25.54 [+ , SiC(CH₃)₃], 39.27, 42.61 (+, CH), 64.23, 70.84 (+, CH₂O), 119.48, 119.98, 120.41 (+, Aryl-CH), 126.06 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 129.34 (+, Aryl-CH), 138.73, 148.68 (×, Aryl-C, Vinyl-C), 155.55 (×, Aryl-COMe), 168.63 (×, C=O). - MS (EI), m/z (%): 374 (3) [M⁺], 359 (2) [M⁺ - CH₃], 317 (100) [M⁺ - C₄H₉], 287 (30), 269 (52). - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹ (s, b, OH), 3063 (m, Aromat), 2954, 2931, 2867 (s, CH₃, CH₂), 1760 (s, C=O). - C₂₁H₃₀O₄Si (374.6): Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet.