

Kurzzusammenfassung

Optisch aktive Allene lassen sich als vielseitig einsetzbare Synthesebausteine nicht nur in der Synthese von Naturstoffen sondern auch als Intermediate in der Darstellung einer Vielzahl anderer biologisch aktiver Zielmoleküle verwenden. Die Entwicklung neuartiger, flexibler Synthesemethoden zu dieser Verbindungsklasse ist daher von großem Interesse. Diese Arbeit befasst sich mit der chemoenzymatischen Darstellung optisch aktiver, achsenchiraler Allene. Die Reaktion eines Propargylacetats mit Arylzinkbromiden in der Gegenwart von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ lieferte prochirale Allendiole, deren Desymmetrisierung in Anwesenheit von Schweinepankreas-Lipase ein Spektrum an axial chiralen Allenmonoestern in sehr guten Ausbeuten und exzellenten Enantiomerenüberschüssen bis zu 99% ergab. Der Nutzen und die Anwendbarkeit der erhaltenen enantiomeren-angereicherten Allene wurde in der Totalsynthese der Norlignane Hyperion A und *ent*-Hyperion B demonstriert. Darüber hinaus wurde während Untersuchungen zur Synthese des Sesquiterpen-Naturstoffs Taylofuran auf Grundlage allenischer Bausteine eine unerwartete Umlagerung identifiziert, die in der Folge als Ausgangspunkt für die Entwicklung einer migratorischen, dynamisch-kinetischen Racematspaltung diente. Durch Kombination einer Lipase-katalysierten Veresterung (Novozym 435) und einer Säure-vermittelten reversiblen 1,3-Hydroxy-Verschiebung (Dowex 50WX4-100) im Zweiphasensystem konnten verschieden-artige, carbocyclische Decansäureester ausgehend von racemischen tertiären Alkoholen in hoher Ausbeute und exzellenter Enantioselektivität gewonnen werden.