

## **Abstract**

---

The development of rhodium- and gold-promoted cyclization strategies and their application to the synthesis of novel, biologically relevant colchicine derivatives and structurally related tricyclic compounds is described. (1) A rhodium-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition reaction was used to construct the framework of hitherto inaccessible colchicine B-ring analogues. The preparation of the key oxatetracyclic intermediates, from  $\alpha$ -diazoketone precursors, was successfully performed in high yield, which demonstrates the flexibility and efficiency of this route. A novel oxidation- and ring opening strategy was elaborated in order to transform one of the key intermediates into the corresponding tropolone in only two preparative steps. (2) Oxazolidine-2-ones which are structurally related to colchicines were made accessible from carbamate precursors using a gold(I)-catalyzed intramolecular 5-*exo*-dig-hydroamination strategy. This modular synthetic approach has enabled the preparation of a diverse library of potentially bioactive compounds, which were tested for their pharmacological properties. (3) The gold(I)-promoted synthesis of tricyclic 6,7,3-ring systems starting from propargyl esters is reported, which represents an extremely efficient methodology for the construction of seven-membered carbocycles. An enantioselective reaction protocol using chiral, binuclear gold(I)-complexes is described, yielding the desired products in enantiomeric excesses of up to 85% *ee*.

---

## **Kurzzusammenfassung**

---

Die Entwicklung und Nutzung Rhodium- und Gold-vermittelter Cyclisierungsstrategien zur Synthese neuartiger, biologisch relevanter Colchicinderivate und strukturell verwandter tricyclischer Verbindungen wird beschrieben. (1) Zum Aufbau des Ringgerüsts bisher unzugänglicher Colchicin-B-Ring-Analoga wurde eine Rhodium-katalysierte 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktion genutzt. Ausgehend von  $\alpha$ -Diazoketon-Intermediaten gelang die Herstellung oxatetracyclischer Schlüsselintermediate in sehr guten Ausbeuten, was die Flexibilität und Effizienz dieser Synthesestrategie aufzeigt. Am Beispiel eines dieser Intermediate wurde eine neuartige Oxidations- und Ringöffnungsstrategie erarbeitet, welche die Umsetzung zum Tropolon in nur zwei Stufen ermöglicht. (2) Eine Gold(I)-katalysierte intramolekulare 5-*exo*-dig-Hydroaminierungsreaktion machte strukturell Colchicin-verwandte Oxazolidin-2-one aus Carbamat-Vorläufern zugänglich. Anhand dieses diversitätsorientierten, modularen Synthesekonzepts wurde eine Bibliothek potentiell bioaktiver Substanzen hergestellt und auf ihre pharmakologischen Eigenschaften hin untersucht. (3) Die Herstellung tricyclischer 6,7,3-Ringsysteme gelang ebenfalls Gold(I)-vermittelt ausgehend von propargylischen Estern und stellt einen äußerst effizienten Zugang zu siebengliedrigen Carbocyclen dar. Durch den Einsatz chiraler, binuklearer Gold-Komplexe konnten Enantiomerenüberschüsse von bis zu 85% *ee* erreicht werden.

---