

Abstract

The present work contributes to the investigation of the mechanism of the [Au(PPh₃)OTf]-catalyzed cyclisation of 1-Acyl-1-alkynyl-cyclopropanes with nucleophiles. Based on the synthesis and conversion of enantiomerically enriched substrates the stereospecificity of the mechanism could be revealed. By trying to extend the scope of substrates based on the use of epoxides, imines and hydrazones, a dihydrobenzofurane as well as a cinnolinderivative were obtained. A second project deals with the synthesis of patulin. A sophisticated reaction sequence applying the palladium-catalyzed cyclocarbonylation to build up the bicyclic lactone prepatulin was developed. Further conversion of patulin ought to be performed via oxa-carbene reaction. For this reason, different substrates were synthesized containing a protected propargylic oxa-functionality and an activated acid derivativ. Conversion of these, using literature known cyclocarbonylation conditions smiliar to those in the transformation of structurally related systems, led only to small amounts of the desired bicyclic product. Therefore possibilities to synthesise prepatulin by alternative palladium catalysed and radical pathways were explored, but did not lead to the desired bicyclus.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zur Klärung des Mechanismus der [Au(PPh₃)OTf]-katalysierten Cyclisierung von 1-Acyl-1-alkynyl-cyclopropanen unter Umsetzung mit Nucleophilen. Hierbei konnte durch Synthese und Umsatz enantiomerenangereicherter Substrate die Stereospezifität des Mechanismus belegt werden. Durch Versuche das Substratspektrum auf die Nutzung von Epoxiden, Iminen und Hydrazonen zu erweitern konnten ein Dihydrobenzofuran- und ein Cinnolinderivat erhalten werden. Ein zweites Projekt beschäftigte sich mit der Synthese von Patulin. Hierzu sollten durch eine elegante Reaktionsführung unter Nutzung einer Palladium-katalysierten Cyclocarbonylierung das bicyclische Lacton Präpatulin aufgebaut, und durch eine Oxa-Carben-Reaktion zu Patulin umgesetzt werden. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Substrate synthetisiert, die neben einer geschützten, propargylischen Oxo-Funktionalität ein aktiviertes Säurederivat enthielten. Bei Umsatz unter Cyclocarbonylierungsbedingungen ähnlich denen strukturell verwandter Systeme konnten jedoch nur geringe Mengen des bicyclischen Produktes isoliert werden. Daher wurden Versuche unternommen dieses System alternativ durch Palladium-katalysierte bzw. radikalische Cyclisierungen von Selenestern aufzubauen, was jedoch nicht zum gewünschten Bicyclus führte.