

## **Entwicklung neuer stereo-, regio- und chemoselektiver Methoden zur Synthese von bicyklischen Verbindungen, Heterozyklen und Aziden sowie deren Anwendung in der Totalsynthese**

Methodenentwicklung in der organischen Chemie ist ein integraler Bestandteil der Grundlagenforschung. Die Entwicklung maßgeschneiderter chemischer Transformationen als Werkzeuge für den zielgerichteten Aufbau chemischer Funktionalitäten trägt wesentlich zur Entwicklung kreativer und innovativer Synthesen von medizinisch-chemischen Wirkstoffen und organischen Materialien bei. Die Anforderungen an chemische Methoden haben sich dabei von der bloßen Ermöglichung einer Transformation hin zur Schaffung regio-, stereo- und chemoselektiver Methoden, die wichtige Aspekte wie Nachhaltigkeit sowie Atomökonomie berücksichtigen, verschoben.

Im Rahmen der Dissertation gelang mit Hilfe einer Platin(IV)-katalysierten Zyklusisomerisierung von 3-Silyloxy-1,5-eninen die Totalsynthese des sesquiterpenoiden Naturstoffes (+)-Cyperolone, der ein ungewöhnliches, sterisch sehr überladenes Bicyclo[4.3]nonan-Gerüst aufweist, in einer Ausbeute von 4.3% über 15 Stufen.<sup>1</sup>

Ferner konnten diverse chemoselektive Azidierungsreaktionen von Carbonylverbindungen unter Verwendung von katalytischen Mengen Natriumiodid als Oxidationskatalysator in Gegenwart stöchiometrischer Mengen eines neuartigen hypervalenten Iodreagenzes entwickelt werden. Neben selektiven Mono- und Diazidierung von 1,3-Dicarbonylen, mit Anwendungspotential für das Targeting von bioaktiven Naturstoffen,<sup>2</sup> gelang es eine decarboxylative Azidierung von Monoalkylmalonsäuren zur Synthese von  $\alpha$ -Azidocarbonsäureestern,<sup>3</sup> wichtigen Aminosäurederivaten, zu entwickeln. Zudem konnten ausgehend von  $\alpha$ -Iodketonen und Olefinen verschiedene Methoden zur Synthese bis dato vollkommen unbekannter geminaler Acyltriazide gefunden werden.<sup>3</sup> Diese neue organische Substanzklasse mit ihrem einzigartigen Strukturmotiv verspricht vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in den Materialwissenschaften. In einem weiteren Teilprojekt konnten stereoselektive Dehydrogenierung von  $\beta$ -Oxonitrilen in Gegenwart von hypervalenten Iodreagenzien als Plattform für die Diversitäts orientierte Synthese von Pyranen im Ein-Topf-Verfahren gefunden werden.<sup>4</sup>

Zusätzlich wurde eine Methode zur Synthese von Isooxazolidin-3-onen, einem wichtigen Pharmakophor in der Medizinalchemie und dem Pflanzenschutz, durch Gold(I)-katalysierte Heterozyklisierung aus Alkinylhydroxamsäuren entwickelt.<sup>5</sup>

---

<sup>1</sup> **Total Synthesis of (+)-Cyperolone**, P. Klahn, A. Duschek, C. Liébert, S. F. Kirsch, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1250.

<sup>2</sup> **Practical Azidation of 1,3-Dicarbonyls**, T. Harschneck, S. Hummel, S. F. Kirsch, P. Klahn, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1178.

<sup>3</sup> **Über die Synthese von  $\alpha$ -Azidoestern und von geminalen Triaziden**, P. Klahn, S. F. Kirsch, H. Erhardt, A. F. Kotthaus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, DOI: 10.1002/anie.201402433R1; *Angew. Chem.* **2014**, DOI: 10.1002/ange.201402433R1

<sup>4</sup> **Dehydrogenation of substituted  $\beta$ -Oxonitriles by Use of IBX**, P. Klahn, S. F. Kirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, DOI: 10.1002/ejoc.201402007.

<sup>5</sup> P. Klahn, S. F. Kirsch, *unpublished results*.