

1. Einleitung	6
2. Aufgabenstellung	19
3. Hauptteil	20
3.1 Versuch der reduktiven Spaltung des Diels-Alder-Dimeren	25
3.2 Versuch der Baeyer-Villiger-Reaktion am Eisenkomplex 62	26
3.3 Der Einsatz sterisch anspruchsvoller Substituenten zur Unterdrückung der Diels-Alder-Reaktion:	27
3.3.1 Die Triisopropylsilyl / Methylroute (TIPS / Me-Route)	29
3.3.2. Variation der Gruppe Y, ohne Variation der Gruppe X = TMS	34
3.3.2.1 CH ₃ TPS als Methylgruppenäquivalent (bzw. Y = TPS)	35
3.3.2.2 CH ₃ DMPS als Methylgruppenäquivalent (bzw. Y = DMPS)	39
3.3.2.3 CH ₃ OtBu als Methylgruppenäquivalent (bzw. Y = OtBu)	45
3.4. Die Bis-TMS-Route	50
3.5 Yohimbanstrukturen aus Cyclopentadienonen	63
3.5.1 Aufbau aromatischer Strukturen mit Diels-Alder-Reaktionen	63
3.5.2 Yohimbanstrukturen aus Cyclopentadienonen	64
3.5.3 Die Diels-Alder-Reaktion des Bis-TMS-cyclopentadienons 108 mit DMAD	65
3.5.4 Die Diels-Alder-Reaktion des Bis-TMS-dienons 108 mit Maleinsäureanhydrid	66
3.5.5 Die Diels-Alder-Reaktion des Bis-TMS-dienons 108 mit Norbornadien	67
3.5.6 Intermediate der Diels-Alder-Reaktion des Bis-TMS-cyclopentadienons 108	68
3.6 Totalsynthese eines aromatischen Yohimbanalkaloids:	72
3.6.1 Vorkommen und Bedeutung	72
3.6.2 Demethoxycarbonyldihydrogambirtannin mit der eisenvermittelten [2+2+1]-Cycloaddition	73
3.6.3 Desilylierung des Bis-TMS-yohimbans 119	74
3.6.4 Totalsynthese des Demethoxycarbonyldihydrogambirtannins	76
3.6.5 Überführung des Descarbomethoxydihydrogambirtannins in das Norketoyobyrin	77
3.7 Umsetzung der Diels-Alder-Dimeren Noryohimbane mit Dienophilen	81
3.7.1 Spaltung des TMS/Me-Diels-Alder-Dimers 65 mit dem Dienophil Norbornadien	82
3.7.2 Optimierung der Photodemetalierung für das TMS / Me-Diels-Alder-Dimer	83
3.7.3 Desilylierung des TMS/Me-yohimbans 130	84
3.7.4 Übersicht E-Ringfunktionalisierter Yohimbane	85

3.8 Aromatische Yohimbanalkaloide in der Natur	86
3.8.1 Strategien zum Aufbau unsymmetrisch E-Ring-funktionalisierter Yohimban-Derivate	87
3.8.2 Retrosynthese und Vergleich der Strategien	89
3.8.3 Die CH₂OtBu/TMS-Route zum Ourouparin	92
3.8.3.1 1-(4-<i>tert</i>-Butoxy-2-butinyl)-1,2,3,4-tetrahydro-β-carbolin 148	93
3.8.4 Die DOBO/TMS-Route:	94
3.8.4.1 Darstellung des Alkinbausteins: 1-DOBO-2-butin 158	95
3.8.4.2 Die DOBO/TMS-Route zu den Ourouparia-Alkaloiden in Übersicht	96
3.8.4.3 Addition des 1-DOBO-2-butinyl-4-lithium an das 3,4-Dihydro-β-carbolin 60	97
3.8.5 Die Mono-TMS-Route zu den Ourouparia-Alkaloiden	98
3.8.5.1 Vorteile und Probleme der Strategie	98
3.8.5.2 Die Mono-TMS-Route zum Ourouparin in Übersicht	100
3.8.5.3 Synthese des Alkinbausteins: Propargyllodid 170	101
3.8.5.4 N₃-Propargylierung des 1-(3-TMS-propinyl)-1,2,3,4-tetrahydro-β-carbolins 80	102
3.8.5.5 Die eisenvermittelte [2+2+1]-Cycloaddition des Mono-TMS-dilns 169	103
3.8.5.6 Weitere Variation der Reaktionsbedingungen zur Optimierung	104
3.8.5.7 Die eisenvermittelte [2+2+1]-Cycloaddition von 169 als Ampullenreaktion	106
3.8.5.8 Konzentrationsabhängigkeit der eisenvermittelten [2+2+1]-Cycloaddition	107
3.8.5.9 Die Photometallierung des Mono-TMS-Fe-komplexes 147	108
3.8.5.10 Die Photometallierung des Mono-TMS-Fe-komplexes 147 bei tieferen Temperaturen (als die Standardbedingungen von R. Klauss)	109
3.8.5.11 Die Photometallierung des Mono-TMS-Fe-komplexes 147 bei tiefen Temperaturen unter Variation des Lösungsmittels	110
3.8.5.12 Upscaling der Photometallierung des Mono-TMS-Fe-komplexes 147	111
3.8.5.13 Die Diels-Alder-Reaktion des Mono-TMS-Diels-Alder-Dimeren 146 mit Norbornadien (zum Mono-TMS-yohimbatrien 145)	112
3.8.5.14 Die Diels-Alder-Reaktion des Mono-TMS-D.A.D. mit Norbornadien als Ampullenreaktion (Norbornadien als Solvens und Reaktand)	113
3.8.5.15 Versuch der <i>ipso</i>-Substitution des Mono-TMS-yohimbans 145 mit ICl	115
3.8.5.16 Versuch der Iodierung des Mono-TMS-yohimbatriens 145 im HOAc-sauren	116
3.8.5.17 Die Iododesilylierung des Mono-TMS-yohimbans 145 mit Iod und AgBF₄	116
3.8.5.18 Versuch der <i>ipso</i>-Substitution am Chinolizidiniumiodid	117
3.8.5.18.1 Umsetzung des Chinolizidiniumiodids 172 mit Iodmonochlorid	118
3.8.5.18.2 Umsetzung des Chinolizidiniumsalses 172 mit DMF unter KO^tBu-Katalyse	119
3.8.5.19 Versuch der Mercurierung des Mono-TMS-yohimbans 145	119
3.8.5.20 Versuch der Überführung des Mono-TMS-yohimbans 145 in den Boronsäureester	120
3.8.5.21 Versuch der direkten Ethoxycarbonylierung des Mono-TMS-yohimbans 145	121
3.9 Die Winterfeldt-Umlagerung an Indolochinolizidinstrukturen	122
3.9.1 Mechanismus der Winterfeldt-Umlagerung	123

3.9.2 Versuch der Winterfeldt-Umlagerung des Bis-TMS-dienons 108	125
3.9.3 Versuch der Winterfeldt-Umlagerung des Bis-TMS-Fe-komplexes 107	125
3.9.4 Die Winterfeldt-Oxidation des Bis-TMS-yohimbatriens 119	126
3.9.5 Die Winterfeldt-Umlagerung des Descarbomethoxydihydrogambirtannins 125	126
3.9.6 Desilylierungsreaktionen am Bis-TMS-pyrrolochinolon 187	127
3.9.7 Desilylierung des Mono-TMS-pyrrolochinolons 189	128
3.9.8 Die Winterfeldt-Oxidation des Mono-TMS-yohimbans 145	129
3.9.9 Die Protodesilylierung des Mono-TMS-pyrrolochinolons 190	129
3.9.10 Winterfeldt-Umlagerung des TMS/Me-yohimbans 130	130
3.9.11 Die Protodesilylierung des TMS/Me-pyrrolochinolons 191	131
3.9.12 Die Winterfeldt-Umlagerung des Mono-Methyl-yohimbans 133	132
3.9.13 Synthesen des Mono-Methyl-pyrrolochinolons 192 im Vergleich	133
3.9.14 Versuch der Winterfeldt-Umlagerung des Norketoyobyrins 128	134
3.9.15 Versuch der Winterfeldt-Umlagerung des Dehydroyohimbatriens 129	134
3.9.16 E-Ring-substituierte aromatische Pyrrolochinolone durch Winterfeldt-Umlagerung der aromatischen Yohimbane in Übersicht	136
3.9.17 Die Winterfeldt-Umlagerung E-Ring-aromatischer Yohimbanstrukturen in Übersicht	137
 4. Zusammenfassung und Ausblick	138
 5. Experimenteller Teil	140
5.1 Analytik	140
5.2 Allgemeine Arbeitsweise	141
5.3.1 Zu Kapitel 3.3.1	142
5.3.2 Zu Kapitel 3.3.2.1	145
5.3.3 Zu Kapitel 3.3.2.2	148
5.3.4 Zu Kapitel 3.3.2.3	154
5.3.5 Zu Kapitel 3.4	160
5.3.6 Zu Kapitel 3.5	165
5.3.7 Zu Kapitel 3.6	169
5.3.8 Zu Kapitel 3.7	174
5.3.9 Zu Kapitel 3.8	177
5.3.10 Zu Kapitel 3.9	185
 6. Literaturverzeichnis	194