

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 CH₃TPS als Methylgruppenäquivalent (bzw. Y = TPS)	35
3.3.2.2 CH₂DMPS als Methylgruppenäquivalent (bzw. Y = DMPS)	39
3.3.2.3 CH₂OtBu 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 Yohimbanaalkaloids:	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 CH ₂ OTBu/TMS-Route zum Ouroparin	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 Ouroparia-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 Ouroparia-Alkaloiden	98
3.8.5.1 Vorteile und Probleme der Strategie	98
3.8.5.2 Die Mono-TMS-Route zum Ouroparin in Übersicht	100
3.8.5.3 Synthese des Alkinbausteins: Propargylliodid 170	101
3.8.5.4 N _b -Propargyllierung 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-Dilins 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 Photodemetallierung des Mono-TMS-Fe-komplexes 147	108
3.8.5.10 Die Photodemetallierung des Mono-TMS-Fe-komplexes 147 bei tieferen Temperaturen (als die Standardbedingungen von R. Klauss).....	109
3.8.5.11 Die Photodemetallierung des Mono-TMS-Fe-komplexes 147 bei tiefen Temperaturen unter Variation des Lösungsmittels	110
3.8.5.12 Upscaling der Photodemetallierung 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 AgBF ₄	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 Chinolizidiniumsalzes 172 mit DMF unter KOtBu-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-pyrrolochinol 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	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