Neue Studien zu Ringumlagerungsmetathesen

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Harald Kratz
aus Marburg/Lahn

Der Fakultät II
- Mathematik und Naturwissenschaften, Institut für Chemie –
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. rer. nat. A. Grohmann
Erster Berichter:	Prof. Dr. rer. nat. S. Blechert
Zweiter Berichter:	Prof. Dr. rer. nat. K. Rück-Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 2003

Berlin 2003
D 83

Abstract

Kratz, Harald

Neue Studien zu Ringumlagerungsmetathesen

Im ersten Teil der Arbeit wurden Versuche zur Ringumlagerungsmetathese mit gespannten Cycloolefinen durchgeführt. Hierzu wurden verschiedene Norbornenderivate mit olefinischen Seitenketten dargestellt, welche über eine Ringumlagerungsmetathese zu verschiedenen Carbocyclen führten. Es konnten ein [4.5]- und ein [4.6]-Spiran in mittleren bis guten Ausbeuten dargestellt werden. Die Versuche zur Darstellung der Carbocyclen führten lediglich in einem der zwei Fälle mit guten Ausbeuten zur Ringumlagerungsmetathese, im anderen Fall konnte keine Umsetzung erreicht werden. Weiterhin wurde eine Syntheseroute zur Darstellung von [2.2.2]-Tricyclooctenen mit olefinischen Seitenketten erarbeitet, welche in einer Ringumlagerungsmetathese zu [5.5]-heterospiranen umgesetzt werden sollten. Die versuchten Umsetzungen mit den Metathesevorläufern führten jedoch nicht zum Erfolg. In einem weiteren Teil der Arbeit sollten Ringumlagerungsmetathesen mit Steroidderivaten durchgeführt werden. Es wurden ausgehend von kommerziell erhältlichen Steroiden, Metathesevorläufer dargestellt, die über eine anschließende Ringumlagerungsmetathese unter Öffnung des A-Rings, des B-Rings oder des D-Rings zu den entprechenden Dihydrofuranen, Dehydropyranen, Dihydropyrol und Dehydropiperidinen umgesetzt werden sollten. Die Versuche zur Öffnung des A-Rings führten unter den getesteten Bedingungen bei keinem der Metathesevorläufern zu einer Ringumlagerungsmetathese. Das Steroid bei dem der B-Ring geöffnet werden sollte, ließ sich ebenfalls unter den Versuchsbedingungen nicht umsetzen. Bei den Versuchen zur Umlagerung des D-Rings gelangen mit einer Ausnahme alle Umsetzungen. Es konnten über En-En- und En-In-Ringumlagerungsmetathesen Dihydrofuranderivate in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden. Desweiteren wurden Sequenzen aus Ringumlagerungsmetathese und Kreuzmetathese in mittleren Ausbeuten durchgeführt.

Meinen Eltern,

und Lisa

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert in der Zeit von August 1999 bis Januar 2003 am Institut für Chemie der Fakultät II der Technischen Universität Berlin angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert danke ich für die sehr interessante Themenstellung, für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und die stete freundliche und engagierte Unterstützung beim Anfertigen dieser Arbeit.

Frau Prof. Dr. Karola Rück-Braun danke ich für die gute Zusammenarbeit und die Übernahme der zweiten Berichterstattung.

Allen gegenwärtigen und ehemaligen Kollegen in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. S. Blechert, den Kollegen der Arbeitsgruppen Prof. Dr. K. Rück-Braun und Prof. Dr. J. Christoffers und allen technischen und wissenschaftlichen Angestellten des Instituts für Chemie danke ich für die gute Zusammenarbeit und die stete Hilfsbereitschaft. Besonders danke ich meinen Laborkollegen Victor Garcia Ruiz, Simon Gessler, Nicolas Rodriguez y Fischer und Soni Basra und für das unkomplizierte und angenehme Arbeitsklima.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Sonia Imhof, Marco Eck, Jürgen Neidhöfer, Stefan Mix, Lisa Lorenz und Nicolas Rodriguez y Fischer.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, Geschwistern, Großeltern, Freunden und Lisa, deren großartige Unterstützung wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

I Einleitung.....1

1 Katalysatoren..... 2

2 Arten der Olefinmetathese..... 5

3 Ringöffnungsmetathese (ROM) und Ringumlagerungsmetathese..... 7

4 Ringschlussmetathese (RCM)..... 8

5 Kreuzmetathese (CM)..... 9

6 En-In-Metathese..... 10

7 Immobilisierung von Metathesekatalysatoren..... 11

8 Durch Katalysatorrückstände verursachte negative Effekte..... 11

9 Abtrennen der Katalysatorrückstände aus Reaktionsgemischen..... 12

II Allgemeiner Teil.....13

1 Ringumlagerungsmetathesen an gespannten Systemen..... 13

1.1 Einleitung und Zielsetzung..... 13

1.2 Synthesen der Metathesevorläufer..... 16

1.2.1 Synthesen der Norbornenderivate..... 16

1.2.2 Synthesen der [2.2.2]-Bicyclooctenderivate..... 17

1.3 Versuche zur Ringöffnungsmetathese mit gespannten Cycloolefinen..... 20

1.3.1 Versuche zur Darstellung der [4.5]-, [4.6]-Spirane und Carbocyclen..... 20

1.3.2 Versuche zur Darstellung der [5.5]-Spirane..... 21

1.4 Zusammenfassung..... 24

2 Ringumlagerungsmetathesen an Steroidderivaten..... 25

2.1 Einleitung und Zielsetzung..... 25

2.2 Das Synthesekonzept zur Modifizierung von Steroiden..... 25

2.3 Synthesen der Metathesevorläufer..... 29

2.3.1 Darstellung der Cholestanderivate..... 29

2.3.2 Synthesen der Epiandrosteronderivate..... 32

2.3.3 Darstellung der Ergosterinderivate..... 35

2.3.4 Synthesen der Dehydroepiandrosteronderivate..... 36

2.4 Versuche zur Ringöffnungsmetathese mit Steroidderivaten..... 39

2.4.1 Metatheseversuche der Cholestanderivate..... 39

2.4.2 Metatheseversuche der Epiandrosteronderivate..... 40
2.4.3 Versuch der Ringumlagerungsmetathese des Ergosterinderivates..... 46
2.4.4 Metatheseversuche der Dehydroepiandrosteronderivate..... 48
2.4.4.1 Versuche zu En-En- und En-In-Ringumlagerungsmetathesen.....48
2.4.4.2 Ringumlagerungs-Kreuzmetathesen.....50
2.5 Zusammenfassung.....51

III Experimenteller Teil.....54

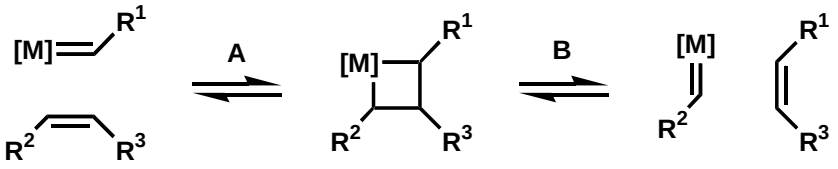
1 Allgemeines.....54
1.1 Analysengeräte..... 54
1.2 Apparaturen.....55
1.3 Lösungsmittel und Chemikalien..... 55
1.4 Chromatographie.....55
2 Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten.....57
2.1 Versuchsvorschriften zu Kapitel 1.2.1.....57
2.2 Versuchsvorschriften zu Kapitel 1.2.2.....61
2.3 Versuchsvorschriften zu Kapitel 1.3.1.....68
2.4 Versuchsvorschriften zu Kapitel 1.3.2.....72
2.5 Versuchsvorschriften zu Kapitel 2.3.1.....74
2.6 Versuchsvorschriften zu Kapitel 2.3.2.....80
2.7 Versuchsvorschriften zu Kapitel 2.3.3.....100
2.8 Versuchsvorschriften zu Kapitel 2.3.4.....105
2.9 Versuchsvorschriften zu Kapitel 2.4.2..... 112
2.10 Versuchsvorschriften zu Kapitel 2.4.3.....113
2.11 Versuchsvorschriften zu Kapitel 2.4.4.1.....114
2.12 Versuchsvorschriften zu Kapitel 2.4.4.2.....117

IV Abkürzungen.....121

V Literaturverzeichnis.....123

I Einleitung

Eine wichtige Aufgabe der organischen Chemie besteht darin, den Zugang zu immer komplexeren Molekülstrukturen, wie sie zur Synthese von Naturstoffen, Pharmazeutika und wohldefinierten Polymeren benötigt werden, bereitzustellen. Dabei spielen neben der gezielten Umwandlung funktioneller Gruppen übergangsmetallvermittelte Reaktionen eine immer größere Rolle. Der große Vorteil, den solche Reaktionen mit sich bringen liegt in der Möglichkeit, die verwendeten Metallkomplexe in katalytischen Mengen zu verwenden, was die Kosten minimiert und sich gleichzeitig umweltschonend auswirkt. Deshalb wird stets versucht von etablierten stöchiometrischen Methoden, katalytische Varianten zu entwickeln, die aufgrund der sehr komplexen zum Teil hochfunktionalisierten Zielmoleküle, wie z. B. der Epothilone oder polyketidischer Naturstoffe, möglichst selektiv sein sollen. Bei den Übergangsmetall-vermittelten Reaktionen sind besonders die katalytischen C-C-Verknüpfungsreaktionen von Interesse. Zu diesen gehört die Olefinmetathese,[1] die übergangsmetallvermittelte Verknüpfung nicht aktivierter Doppelbindungen, bei der formal gesehen zwei Alkylideneinheiten gegeneinander ausgetauscht werden. Als Katalysatoren werden Übergangsmetallcarbene des Schrock-Typs eingesetzt. Unter den vorgeschlagenen Mechanismen hat sich der durch viele Experimente gestützte und heute weitgehend akzeptierte Mechanismus von Herrisson und Chauvin[2] durchgesetzt, bei dem der Metallcarbencomplex mit dem Olefin in einer Sequenz aus [2+2]-Cycloaddition und Cycloreversion reagiert, wobei als Zwischen-stufe eine Metallacyclobutanspezies auftritt (Schema 1).



Schema 1: Mechanismus der Olefinmetathese nach Chauvin.

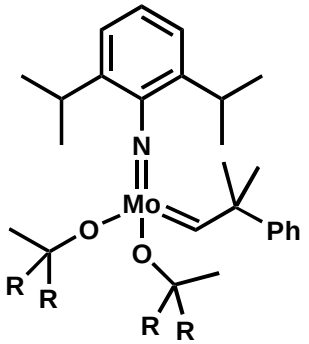
Da beide Reaktionsschritte (Weg A und Weg B) reversibel sind, stellt sich ein Gleichgewicht ein, dessen Lage thermodynamischer Kontrolle unterliegt. Es hängt im

Einzelfall von den Reaktionsbedingungen ab, auf welcher Seite das Gleichgewicht liegt. Die Reaktion verläuft im allgemeinen nicht stereoselektiv, das heißt es entstehen E/Z-Gemische.

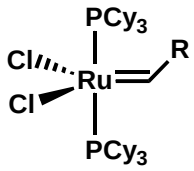
1 Katalysatoren

Bei den ersten Metathesekatalysatoren, die seit Anfang der 50er Jahre in industriellen Prozessen eingesetzt wurden, handelte es sich um schlecht definierte, *in situ* erzeugte homogene oder heterogene Multikomponentensysteme, die sich durch ihre einfache Darstellung, einen geringer Preis und eine hohe Aktivität auszeichnen. Diese besonderen Eigenschaften haben diesen Systemen bis heute ihren Platz unter den industriell verwendeten Katalysatorsystemen gesichert.[3] Der Nachteil dieser Katalysatorsysteme ist jedoch, das sie durch ihre hohe Lewis-acidität und ihre stark alkylierenden Eigenschaften für die Umsetzung hochfunktionalisierter Olefine in der synthetischen Organischen Chemie praktisch nicht verwendbar sind. Erst die Entwicklung wohldefinierter Katalysatoren,[4] die eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen besitzen, sorgte für eine Etablierung der Olefinmetathese in der organischen Synthese. Grundsätzlich ist zu bemerken, dass diese Verbindungen, obwohl man sie als Katalysatoren bezeichnet, eigentlich stabilisierte Initiatoren sind, die erst durch den Austausch einer Alkylideneinheit mit einem Olefin zu den katalytisch aktiven Metall-Carben-Komplexen werden, deren genaue Struktur nicht bekannt ist.

Unter den seitdem entwickelten Katalysatoren haben sich insbesondere die Übergangsmetallvinylidene des Molybdäns und Rutheniums durchgesetzt (Abbildung 1) . In der ersten Generation dieser Verbindungen sind der Schrock-Komplex[5] **[Mo]** und der Grubbs-Katalysator[6] **[Ru]**, welche inzwischen beide kommerziell erhältlich sind, hervorzuheben.



1: R = CH_3
[Mo]: R = CF_3



[Ru]: R = Ph
2: R = CH=CH-Ph

Abbildung 1: Katalysatoren für die Olefinmetathese.

Die Vorteile von **[Mo]** liegen in der hohen Reaktivität und der Fähigkeit, auch sterisch gehinderte und elektronenarme Olefine umzusetzen,[7] seine Nachteile in der relativ hohen Empfindlichkeit gegenüber Wasser, Luftsauerstoff und wichtigen funktionellen Gruppen (Alkohole, Aldehyde, Säuren, etc.) begründet. Generell zeigen alle Komplexe des Molybdäns, des Wolframs und des Titans dieses Verhalten, das eine sorgfältige und damit aufwendige Reaktionsführung erfordert. Weitaus weniger oxophil verhalten sich im allgemeinen die Komplexe des Rutheniums. So ist **[Ru],** bei im Vergleich etwas geringerer Reaktivität, gegenüber Sauerstoff, Wasser und Heteroatomfunktionalitäten wesentlich unempfindlicher als **[Mo]**, was den Anwendungsbereich aber dennoch stark vergrößert. Die größere Chemoselektivität der Rutheniumkomplexe macht viele strukturell unproduktive Schutzgruppenumwandlungen unnötig. So können mit Rutheniumkatalysatoren z.B. Moleküle mit freien Hydroxygruppen umgesetzt werden.

Ausgehend von **[Mo]** sind die chiralen Katalysatoren **2a**[8] und **2b**[9] (Abbildung 2) entwickelt worden, von denen sich **2a** vom BINOL ableiten lässt. In vielen Beispielen wurden hohe Enantioselektivitäten in Verbindung mit hohen Ausbeuten erreicht.[10] Allen diesen Komplexen sind aber weiterhin die oben genannten Nachteile zu eigen.

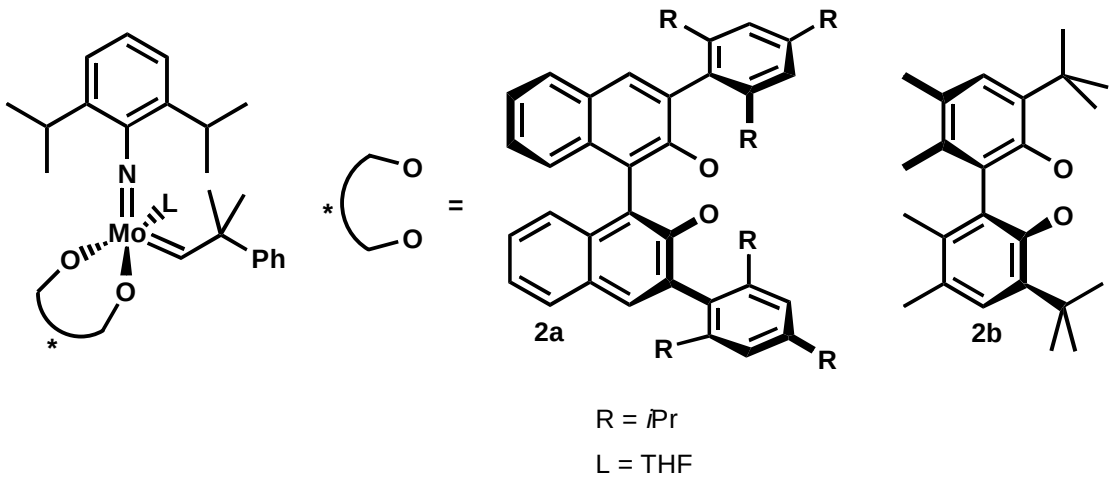


Abbildung 2: Chirale Schrock-Katalysatoren.

Bei den Grubbs-Katalysatoren der 2. Generation wurde ausgehend von **[Ru]** ein Phosphinligand gegen einen sterisch anspruchsvollen N-heterocyclischen Carbenliganden (sog. „NHC-Ligand“) ausgetauscht, um den Komplex gegen bimolekularen Zerfall zu stabilisieren. Dies führte zur Synthese von **[Ru]**[c11] (Abbildung 3).

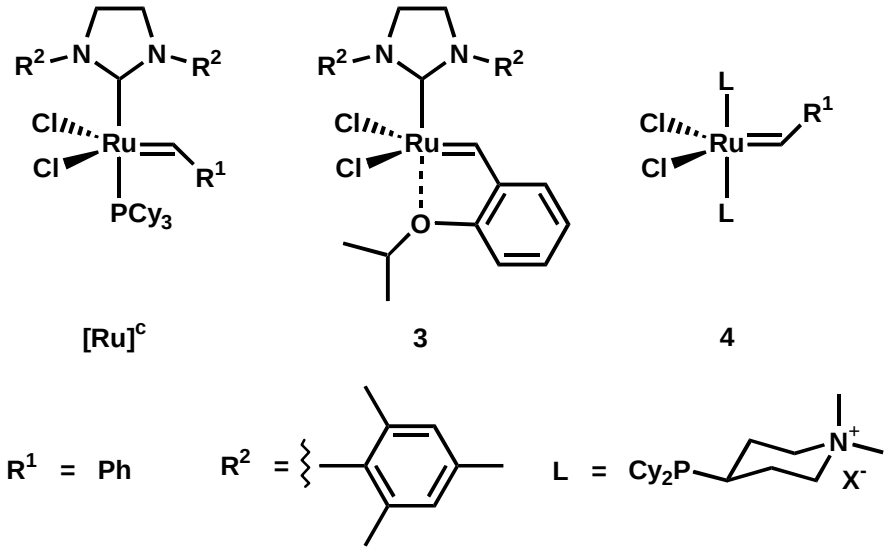


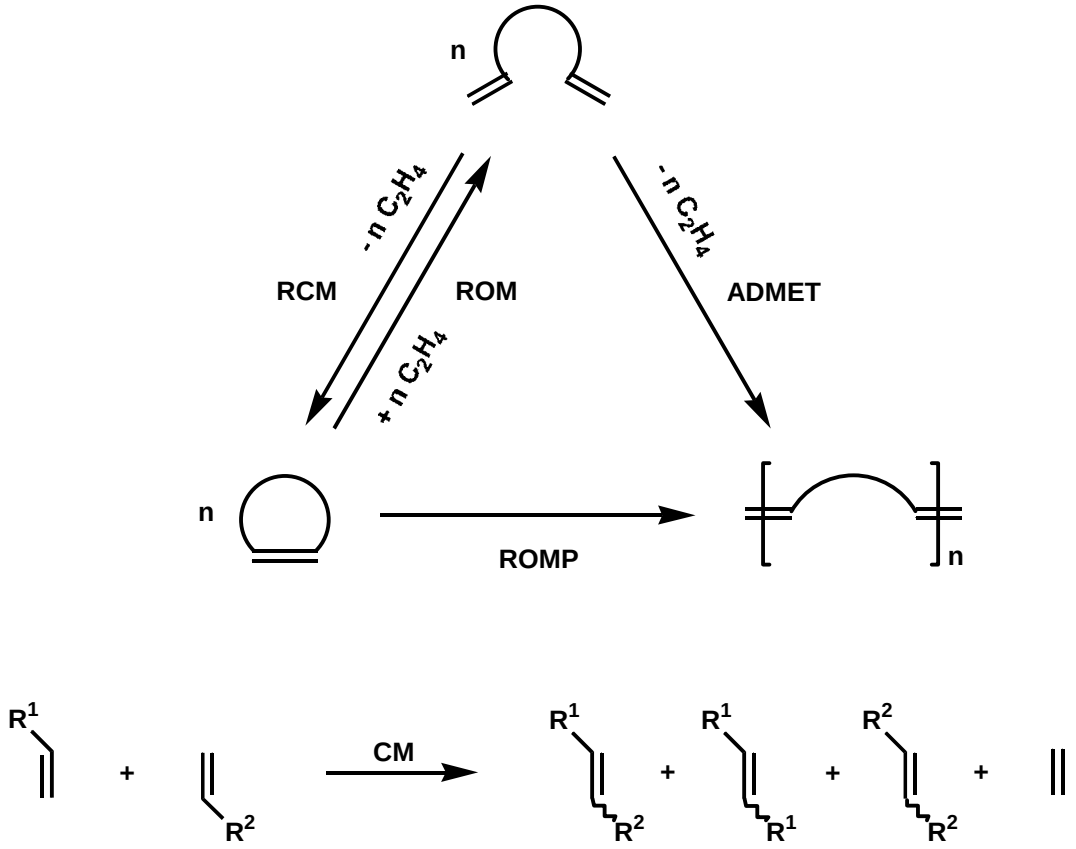
Abbildung 3: Olefinmetathesekatalysatoren der „2. Generation“.

Durch die gegenüber PCy_3 erhöhten Basizität des NHC-Liganden wird die Reaktivität von **[Ru]** in vielen Fällen weit übertroffen und eine größere Lebensdauer erreicht,

wobei eine im Vergleich zu **[Mo]** ähnliche, zum Teil sogar bessere Reaktivität erreicht wird. Noch stabiler ist der gleichzeitig von *Blechert* und *Hoveyda* entwickelte phosphinfreie Katalysator **3**[12] der einen NHC-Liganden und einen *o*-isopropoxy-benzyliden-Liganden trägt. Mit diesem Komplex, der über eine so ausgezeichnete Toleranz gegenüber Wasser und Sauerstoff verfügt, das er an Luft, über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt werden kann, lassen sich Reaktionen durchführen, die vorher nicht möglich waren. Die gegenüber **[Ru]** und **[Ru]**^{c} veränderte Reaktivität, Stabilität und Komplexgeometrie von **3** mag in der Eigenschaft des *o*-isopropoxybenzyliden-Liganden als Chelatligand zu wirken begründet sein. Darüber hinaus wären noch wasserlösliche Katalysatoren vom Typ **4**[13] zu erwähnen, durch die wässrige oder alkoholische Reaktionsmedien zugänglich sind und die sich durch Flüssigphasenextraktion leicht vom Reaktionsmedium abtrennen lassen.

2 Arten der Olefinmetathese

Die in Synthesen am häufigsten anzutreffende Olefinmetathesereaktion ist die Ringschlussmetathese (RCM, *ring closing metathesis*). Zwei Olefine (Schema 2) werden unter Freisetzung von Ethylen oder eines anderen -meist- flüchtigen Olefins intramolekular zu einer di-, tri- oder tetrasubstituierten Doppelbindung verknüpft. Die entsprechende Rückreaktion ist die Ringöffnungsmetathese (ROM, *ring opening metathesis*), bei der ein weiteres Olefin (meist Ethylen) zugegeben wird, welches in die neugebildeten terminalen Doppelbindungen eingebaut wird. Die Lage des Gleichgewichts zwischen RCM und ROM ist von der Größe und Ringspannung der gebildeten Produkte abhängig: normale carbo- und heterocyclische Ringsysteme lassen sich in der Regel leicht, mittlere eher schwer und große Ringe wieder besser aus acyclischen α, ω-Dienen synthetisieren. Beispiele der Darstellungen wichtiger Naturstoffe[14] belegen die Potenz der RCM zur Makrocyclisierung.[15]



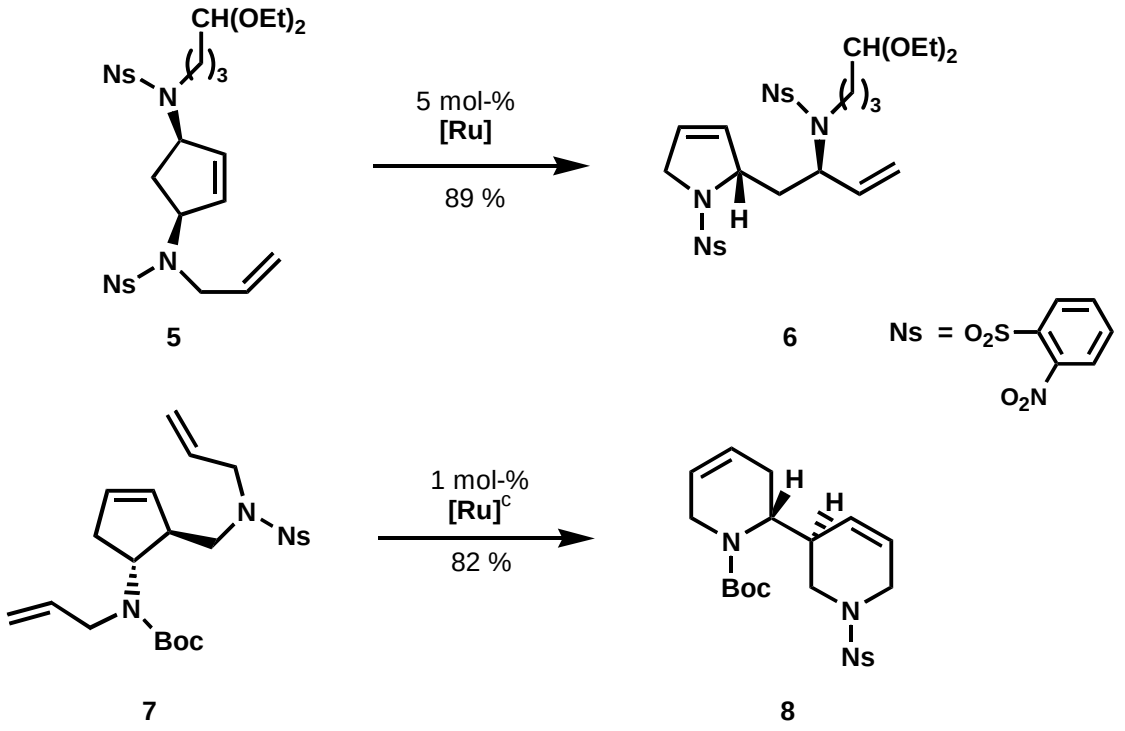
Schema 2: Arten der Olefinmetathese.

Die Ringöffnungsmetahtesepolymerisation (ROMP, *ring opening metathesis polymerisation*), bei der meist gespannte Cycloolefine eingesetzt werden, ist die industriell am meisten genutzte Art der Olefinmetathese. Als Beispiele seien hier das *Hüls-Vestenamer-Verfahren*[16] (Polymerisation von Cycloocten) und der *Norsorex-Prozess*[17] (Polymerisation von Norbornen) genannt. Die acyclische Metathesepolymerisation (*ADMET, acyclic diene metathesis polymerisation*) ist eine weitere Variante, bei der lineare α, ω-Diene unter Freisetzung von Ethylen polymerisiert werden.[18] Die in der Industrie am längsten angewendete Form der Metathese ist die Kreuzmetathese (CM, *cross metathesis*). Schon in den 60er Jahren wurden, im sogenannten *Phillips-Triolefin-Prozess*,[19] Propen zu Ethylen und 2-Buten umgesetzt, welche beide wichtige Ausgangsmaterialien für weitere industrielle Prozesse darstellen. Im *Shell-Higher-Olefin-Prozess*[20] (SHOP) werden C_{11}- bis C_{14}-Bausteine in großen Mengen (>10^5 jato) gewonnen, bei dem kurzkettige mit sehr langkettigen Olefinen umgesetzt werden.

3 Ringöffnungsmetathese (ROM) und Ringumlagerungsmetathese

Die ROM ist eine Reaktion, die im Vergleich zur RCM weniger häufig in der Naturstoffsynthese eingesetzt wurde. Gründe hierfür mögen die Tendenz zur ROMP als Nebenreaktion und die oft ungünstige Lage des Gleichgewichtes zwischen ROM und RCM sein. Die Synthese von (+)-Asteriscanolid[21] ist ein Beispiel für eine ROM in einer Naturstoffsynthese und soll deshalb hier erwähnt werden.

Kombinationen von ROM mit anderen Metathesearten sind dagegen viel häufiger anzutreffen (Schema 3). Folgt eine RCM auf eine ROM so spricht man von einer Ringumlagerungsmetathese. So lässt sich zum Beispiel die Tetraponerin T7-Vorstufe **6** aus dem carbocyclischen Vorläufer **5** erhalten.[22]

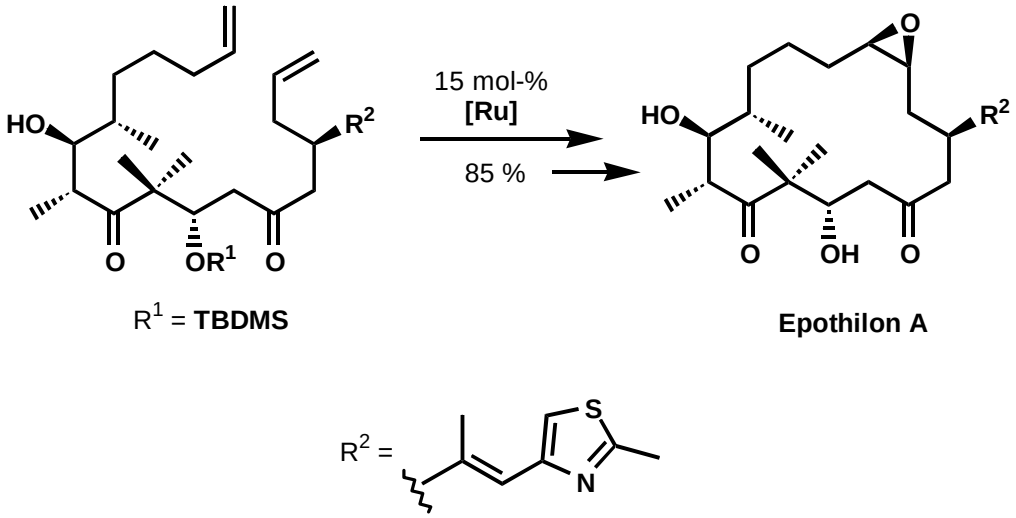


Schema 3: Beispiele für Ringumlagerungsmetathesen.

Wenn sich an eine RCM-ROM-Sequenz noch eine weitere RCM anschließt, so spricht man von einer Tandem-Ringöffnungs-Ringschlussmetathese, bei der die Freisetzung von Ethylen die Triebkraft der Reaktion darstellt. Beispielsweise lässt sich die Astrophyllin-Vorstufe **8** aus Verbindung **7** durch eine solche Umlagerungssequenz darstellen.[23]

4 Ringschlussmetathese (RCM)

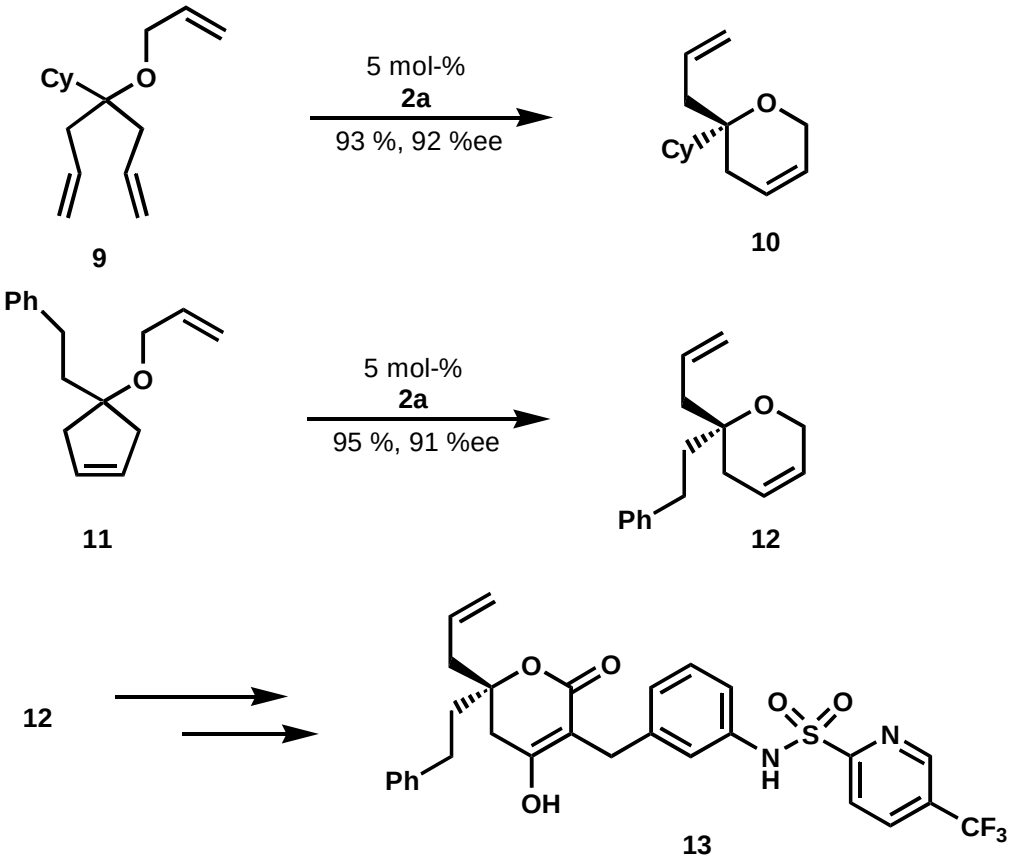
Die Ringschlussmetathese ist die mit Abstand wichtigste und am häufigsten in der organischen Synthese angewandte Metathesereaktion. Von den vielen Beispielen in denen die RCM als Schlüsselschritt zur Synthese wichtiger Naturstoffe diente, sei hier die Synthese des makrocyclischen Antitumorwirkstoffs Epothilon A[24] erwähnt, bei der das Metatheseprodukt allerdings als E/Z-Gemisch erhalten wurde.



Schema 5: RCM als Schlüsselschritt der Synthese von Epothilon A.

In der Literatur ist darüber hinaus auch von diastereoselektiven Ringschlussmetathesen berichtet worden, in denen je nach verwendetem Katalysator syn- oder anti-Produkte erhalten wurden.[25] Enantioselektive Metathesen sind mit den Katalysatoren **2a**[8] (Schema 6) und **2b**[9] durchgeführt worden, wobei zum Teil sehr gute Enantioselektivitäten und Ausbeuten erreicht werden konnten. Auf diese Weise wurde die Synthese von **10** durch Desymmetrisierung der prochiralen Verbindung **9** durchgeführt.[26] Bei der Synthese von **12** aus der carbocyclischen Verbindung **11** werden in der Ringumlagerungsmetathese beide Reaktionsschritte, also ROM und RCM enantioselektiv durchgeführt, was im Vergleich zu der Verwendung der offenkettigen Verbindung zu höheren Enantioselektivitäten führt.[26] Dieses Konzept ist zur Synthese des antiviral wirkenden HIV-Medikamentes Tipranavir **13** eingesetzt worden.[26] Auch auf dem Gebiet der enantioselektiven rutheniumvermittelten Metathese hat es in der

letzten Zeit interessante Entwicklungen gegeben, auch wenn diese Systeme noch nicht die Enantiomerenüberschüsse der molybdänbasierenden Systeme erreichen.[27]

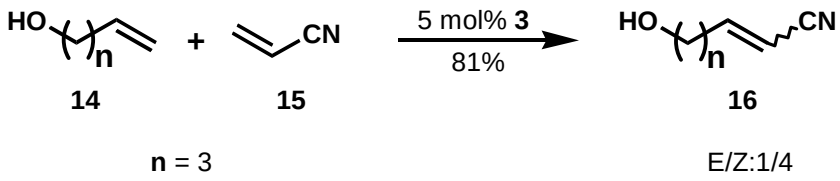


Schema 6: Enantioselektive RCM und Anwendung zur Synthese von Tipranavir **13**.

5 Kreuzmetathese (CM)

Bis vor kurzem fand die Kreuzmetathese nur selten Anwendung in der Naturstoffchemie oder zur Darstellung linearer Olefine. Gründe hierfür waren die meist unbefriedigende E/Z-Selektivität in Kombination mit der geringen Chemoselektivität, die sich durch die Bildung der Homodimeren der beiden Reaktionspartner bemerkbar machte. Erst durch die Entwicklung neuer Katalysatoren wie **3** wurde es möglich, Kreuzmetathesen mit bestimmten Substratkombinationen in hohen Ausbeuten mit befriedigenden bis guten E/Z-Verhältnissen durchzuführen. Besonders dafür geeignet sind terminale elektronenarme Olefine in Verbindung mit elektronenreichen.[28]

Verbindung **16** ist so ohne Schutz der Hydroxyfunktion, der bei Verwendung der Schrock-Katalysatoren nötig gewesen wäre, direkt aus Acylnitril **15** und Alkohol **14** darstellbar,[29] was eine Innovation darstellt, da Rutheniumkatalysatoren bisher nicht in der Lage waren Acrylnitril in einer CM umzusetzen.

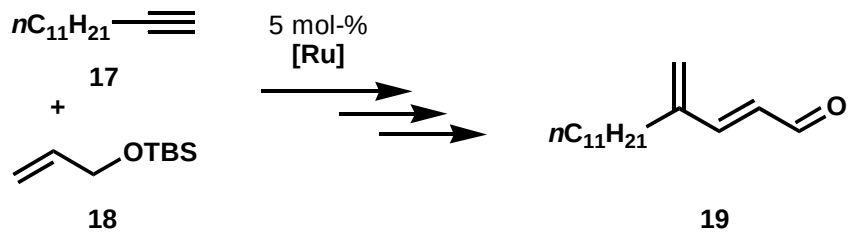


Schema 7: Kreuzmetathese unter Verwendung von Katalysator **3**.

Mittlerweile ist auch schon von den ersten Naturstoffsynthesen unter Anwendung der Kreuzmetathese mit Katalysator **3** berichtet worden.[30] Auch im Katalysatorbereich gibt es interessante Neuentwicklungen,[31] die weitere Anwendungen in der Synthese für die Zukunft erwarten lassen.

6 En-In-Metathese

Es gibt auch die Möglichkeit Olefine mit Alkinen in einer Metathese zu 1, 3-Dienen reagieren zu lassen. In dieser sehr atomökonomischen Reaktion finden die von Schrock und Grubbs entwickelten Katalysatoren Verwendung. Es gibt bisher wenige Naturstoffsynthesen in denen die En-In-Metathese eingesetzt wurde. Ein Beispiel ist die Synthese von α-Triticen[32] **19** (Schema 8), bei der ein C_{13}-Baustein mit endständiger Dreifachbindung **17** mit einem geschützten Allylether **18** zu einem 1, 3-Dien reagiert. Nach Entschützen und Oxidation wird der Naturstoff **19** erhalten.



Schema 8: Synthese von a-Triticen **19**.

Durch die neu entwickelten Katalysatoren für die Olefinmetathese haben sich auch im Bereich der En-In-Metathese die Anwendungsbreite, die Selektivität und die Effizienz (der „Reaktionsraum“) vergrößert, so dass in Zukunft mit weiteren Beispielen für den Einsatz in der Naturstoffchemie zu rechnen ist.

7 Immobilisierung von Metathesekatalysatoren

In der Praxis stellt die Immobilisierung der Katalysatoren[33] an der Festen Phase eine Möglichkeit dar, den Katalysator nach erfolgter Reaktion durch Filtration abzutrennen, und so den Aufwand zur Aufreinigung der Produkte zu minimieren. Zusätzlich kann der Katalysator im Idealfall wiedergewonnen werden, was nicht zuletzt in der Industrie Kosten spart. Gerade in Hinsicht auf die Kombinatorische Chemie sind solche Systeme interessant. Leider zeigen derartige immobilisierte Katalysatoren oft eine im Vergleich zu homogenen Systemen geringere Aktivität und neigen zum „Ausbluten“, womit die abnehmende Aktivität nach wiederholter Verwendung gemeint ist. Trotzdem gibt es in dieser Richtung interessante Ansätze, gerade bei Verwendung von Systemen, die sich von Katalysator **3** ableiten und daher luft- und wasserstabil sind.[34] Die Immobilisierung wird in der Regel durch polymergebundene Phosphin, Imidazolidincarben- oder Alkinylidenliganden realisiert. In letzter Zeit wurde auch von effizienten auf Glasoberflächen immobilisierten Katalysatoren berichtet.[35]
Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten zur Immobilisierung von Metathesekatalysatoren.

8 Durch Katalysatorrückstände verursachte negative Effekte

Bei der Durchführung von Metathesereaktionen zeigt sich oft, das das Produkt, obwohl es vorher säulenchromatographisch gereinigt wurde, noch Katalysatorrückstände aufweist. Diese braun gefärbten Rückstände sind in manchen Fällen in der Lage, das Produkt zu isomerisieren oder zu zersetzen und können sich in Folgereaktionen störend bemerkbar machen. In der pharmazeutischen Industrie stellen solche Rückstände ebenfalls ein Problem dar, weil sie die Ergebnisse von biologischen Aktivitätstests negativ beeinflussen können.

9 Abtrennen der Katalysatorrückstände aus Reaktionsgemischen

In der Literatur werden mehrere Verfahren zur Abtrennung der Katalysatorrückstände aus Reaktionsgemischen beschrieben:

1. Eine Möglichkeit besteht in der Zugabe von Blei-(IV)-acetat[36] zur rohen Produktmischung. In der folgenden Filtration über Kieselgel können die Phosphinreste sowie die anorganischen Verunreinigungen entfernt werden.
2. Durch Zugabe von Tris(hydroxymethyl)phosphin[37] lassen sich wasserlösliche Rutheniumkomplexe erzeugen, die sich so leicht durch flüssig-flüssig Extraktion abtrennen lassen.
3. Weitere Möglichkeiten bestehen in der Zugabe von Triphenylphosphinoxid und/oder DMSO zur rohen Reaktionsmischung und anschließender Reinigung über Säulenchromatographie.[38]
4. Gute Ergebnisse erhält man ebenfalls durch Adsorption an Kieselgel und Aktivkohle und anschließende Kieselgelchromatographie.[39]

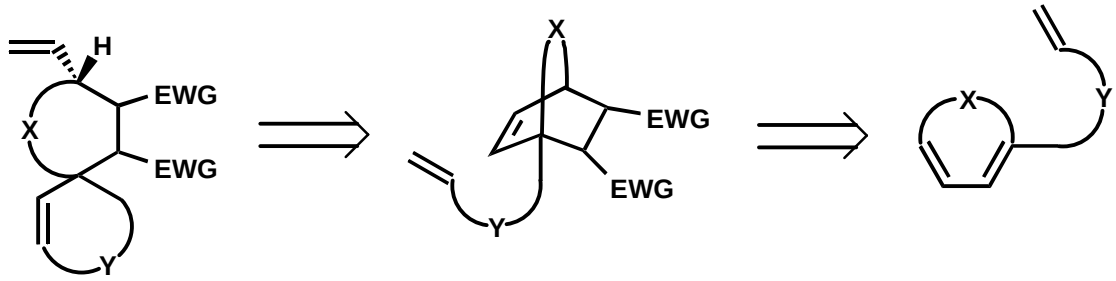
Abschließend lässt sich feststellen, dass die enormen Fortschritte in der Katalysatorentwicklung die Olefinmetathese zu einer der attraktivsten Methoden zur C-C-Verküpfung der Organischen Chemie gemacht haben. Sie zeichnet sich durch ihre hohe Effizienz und ihr großes Leistungsgspotential aus, was sich nicht zuletzt in der steigenden Anzahl der zu diesem Gebiet neu erscheinenden Puplikationen niederschlägt.

II Allgemeiner Teil

1 Ringumlagerungsmetathesen an gespannten Systemen

1.1 Einleitung und Zielsetzung

Gespannte Cycloolefine werden in der Industrie seit Jahrzehnten als Substrate zur Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP, ring opening metathesis polymerisation) eingesetzt[40]. Bei diesen Reaktionen werden hohe Ausbeuten bei sehr schneller Umsetzung erreicht. Die hohe enthalpische Triebkraft dieser Umsetzungen liegt in der bei der Reaktion frei werdenden Ringspannungsenergie begründet. Auch in der Organischen Synthese lässt sich dieses Prinzip, dass der Abbau einer hohen Ringspannungsenergie bei einer Reaktion zu hohen Ausbeuten führt, effizient anwenden, wie die zahlreichen Beispiele in der Literatur zeigen[41]. Dieses Grundkonzept kann genutzt werden, um ausgehend von cyclischen Dienen **22** über eine Diels-Alder-Reaktion gespannte Cycloolefine **21** darzustellen, die durch eine Ringumlagerungsmetathese zu den Spiroverbindungen **20** führen (Schema 9).

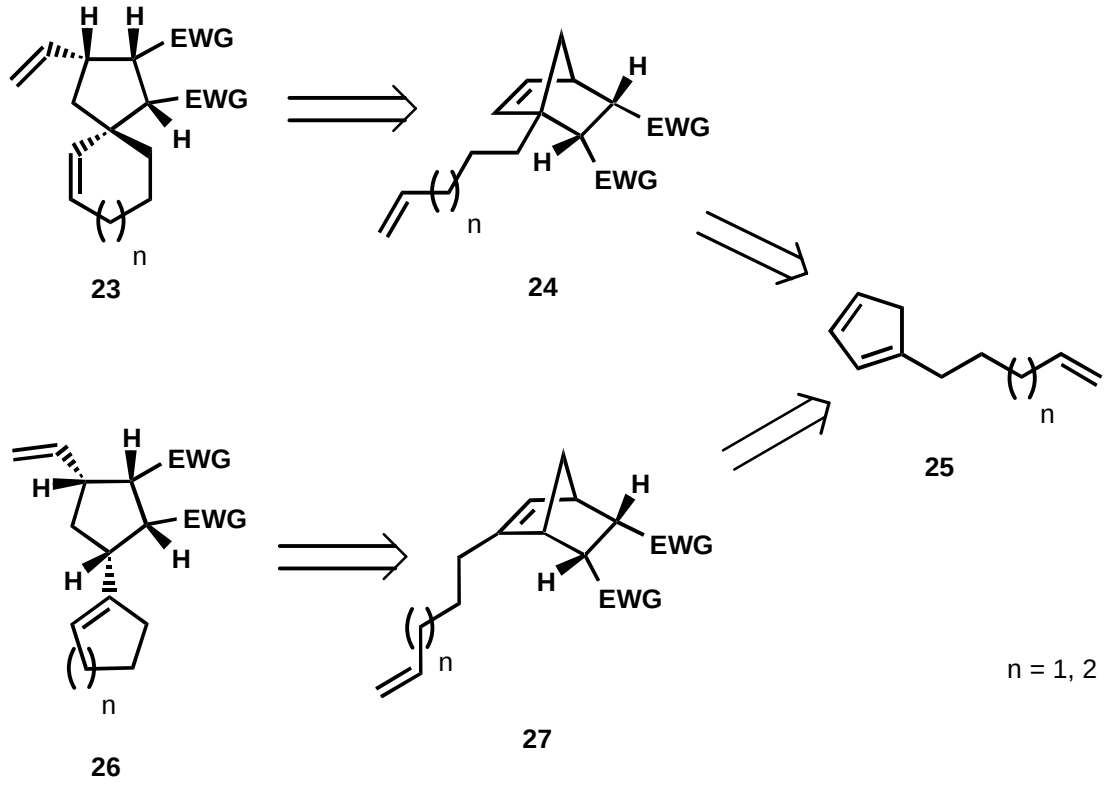


20 **21** **22**

Schema 9: Ringumlagerungsmetathese gespannter Cycloolefine.

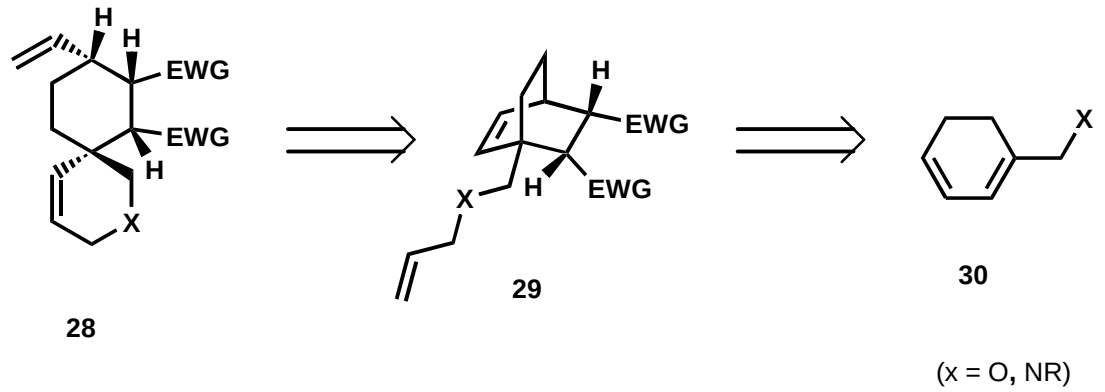
Dieses Syntheseprinzip wurde von *F. Bravo*[42] im Arbeitskreis *Blechert* bereits dazu genutzt, ausgehend von Furfural als cyclischem Dien, Verbindungen des Typs **20** darzustellen.

Im vorliegenden Teil der Arbeit sollte untersucht werden, in wie weit sich das bisher auf Furanderivate angewendete Prinzip auch auf Carbocyclen anwenden lässt. Hierzu sollten die [4.5]- bzw. die [4.6]-Spirane **23** und die Carbocyclen **26** dargestellt werden, welche sich retrosynthetisch von den Norbornenderivaten **24** bzw. **27** durch eine Ringumlagerungsmetathese ableiten lassen (Schema 10).



Schema 10: Synthese der Carbocyclen.

Die Norbornenderivate **24** und **27** sollten durch eine [4+2]-Cycloaddition von Dienophilen mit Cyclopentadienderivaten **25** zugänglich sein. Weiterhin sollte geprüft werden, ob sich nach diesem Syntheseprinzip auch die [5.5]-Heterospirane **28** über eine Ringumlagerungsmetathese aus den entsprechenden [2.2.2]-Bicyclooctenderivaten **29** darstellen lassen, welche durch eine [4+2] Cycloaddition eines Dienophils mit den Cyclohexadienderivaten **30** zugänglich sein sollten (Schema 11).



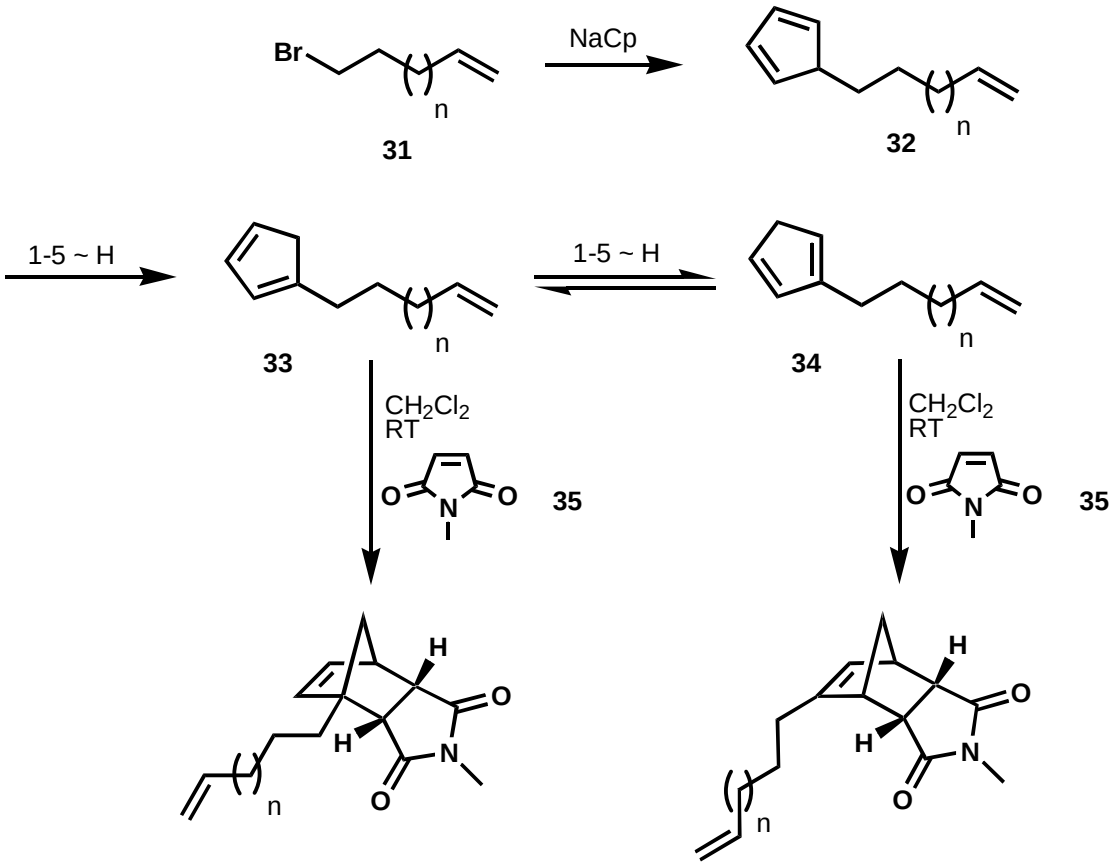
Schema 11: Synthese der Spiro-heterocyclen.

Damit würde ein sehr effizienter Zugang zu den betreffenden [4.5]- und [4.6]-Spiranen **23** den [5.5]-Heterospiranen **28** und den carbocyclischen Systemen **26** geschaffen.

1.2 Synthesen der Metathesevorläufer

1.2.1 Synthesen der Norbornenderivate

Bei der Synthese der substituierten Cyclopentadienderivate (Schema 12) wurde von Cyclopentadienylnatrium ausgegangen, welches mit den entsprechenden terminal ungesättigten Bromiden **31** in einer Stufe zu den gewünschten Verbindungen **32** reagiert.[43]

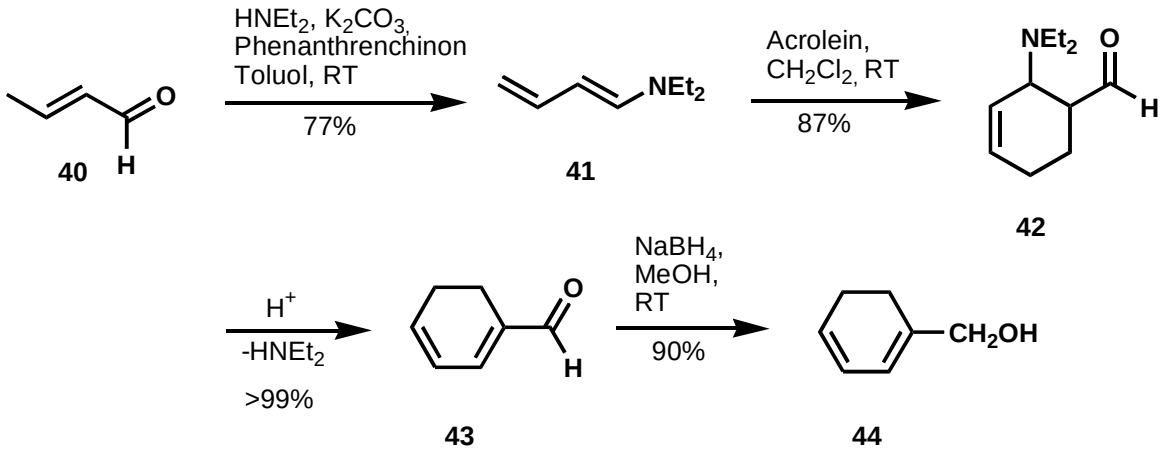


Schema 12: Synthese der Norbornenderivate.

Die intermediär entstehenden Verbindungen **32** befinden sich bei Raumtemperatur mit **33** und **34** im Gleichgewicht, wobei aus thermodynamischen Gründen fast ausschließlich **33** und **34** vorliegen.[44] Daher führt die weitere Umsetzung mit *N*-Methylmaleinimid **35** in einer [4+2]-Cycloaddition zu den Verbindungen **36**, **37**, **38** und **39**.

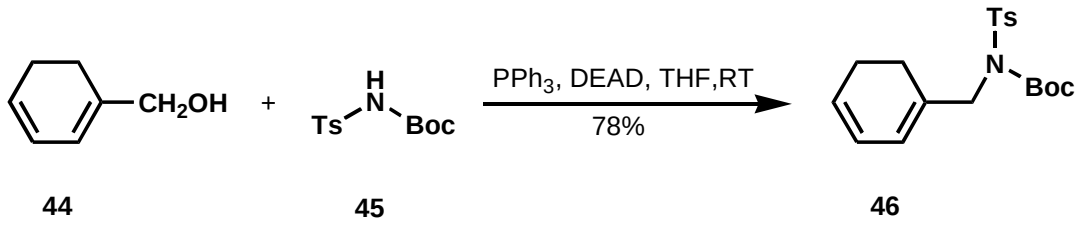
1.2.2 Synthesen der [2.2.2]-Bicyclooctenderivate

Die Synthese der Cyclohexadienderivate (Schema 13) ging von Crotonaldehyd **40** aus, der unter Einwirkung von Kaliumcarbonat mit Diethylamin in Toluol umgesetzt wurde. Nach Destillation unter katalytischer Zugabe von Phenanthrenchinon wurde Diethylaminobutadien **41** erhalten,[45] welches in einer [4+2]-Cycloaddition mit Acrolein zu **42** umgesetzt wurde.[45] Nach säurekatalysierter Eliminierung von Diethylamin[45] entsteht der Aldehyd **43**, der sich mit $NaBH_4$ zum entsprechenden Alkohol **44** reduzieren lässt.[46]



Schema 13: Synthese des Cyclohexadienderivates **44**.

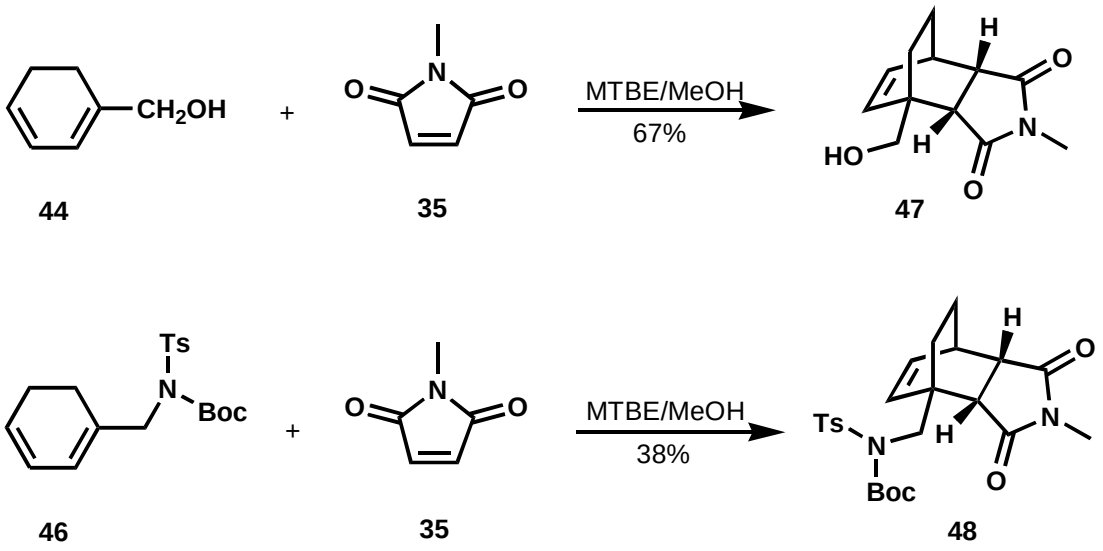
Der Alkohol **44** wurde anschließend einer Mitsunobureaktion mit N-Boc-Toluolsulfonamid **45**[47] unterworfen, wobei **46** in einer Ausbeute von 78% erhalten wurde (Schema 14).



44 **45** **46**

Schema 14: Mitsunobureaktion von **44** *mit N-Boc-Toluolsufonamid* **45**.

Die beiden verschieden substituierten Butadienderivate **44** und **46** wurden in einer [4+2]-Cycloaddition mit *N*-Methylmaleinimid **35** in MTBE/MeOH umgesetzt (Schema 15). Dabei konnten **47** mit 67% und **48** mit 38% Ausbeute erhalten werden.

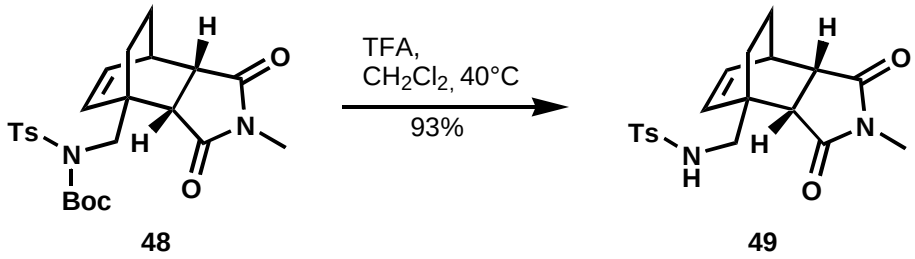


44 **35** **47**

46 **35** **48**

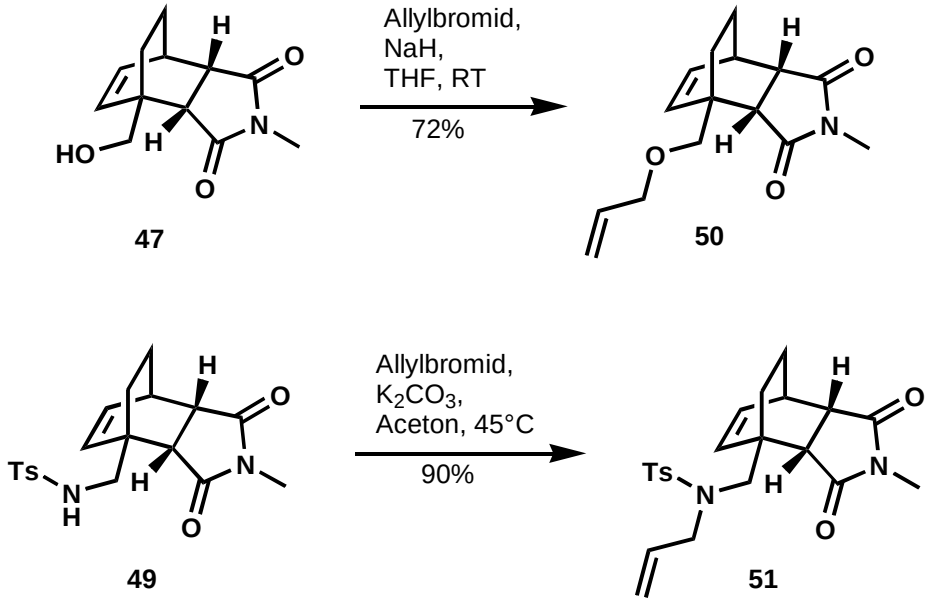
Schema 15: [4+2] Cycloaddition von **44** *und* **46** *mit N-Methylmaleinimid* **35**.

Verbindung **48** wurde zum Entfernen der Boc-Schutzgruppe mit TFA[48] in CH_2Cl_2 behandelt (Schema 16), wobei das *N*-tosylierte Amin **49** in 93% Ausbeute entstand.



Schema 16: Abspalten der Boc-Schutzgruppe von **48**.

Die Verbindungen **47** und **49** wurden anschließend allyliert, wobei Verbindung **50** durch Behandeln von **47** mit NaH und Allylbromid in THF in 72% Ausbeute erhalten wurde (Schema 17).



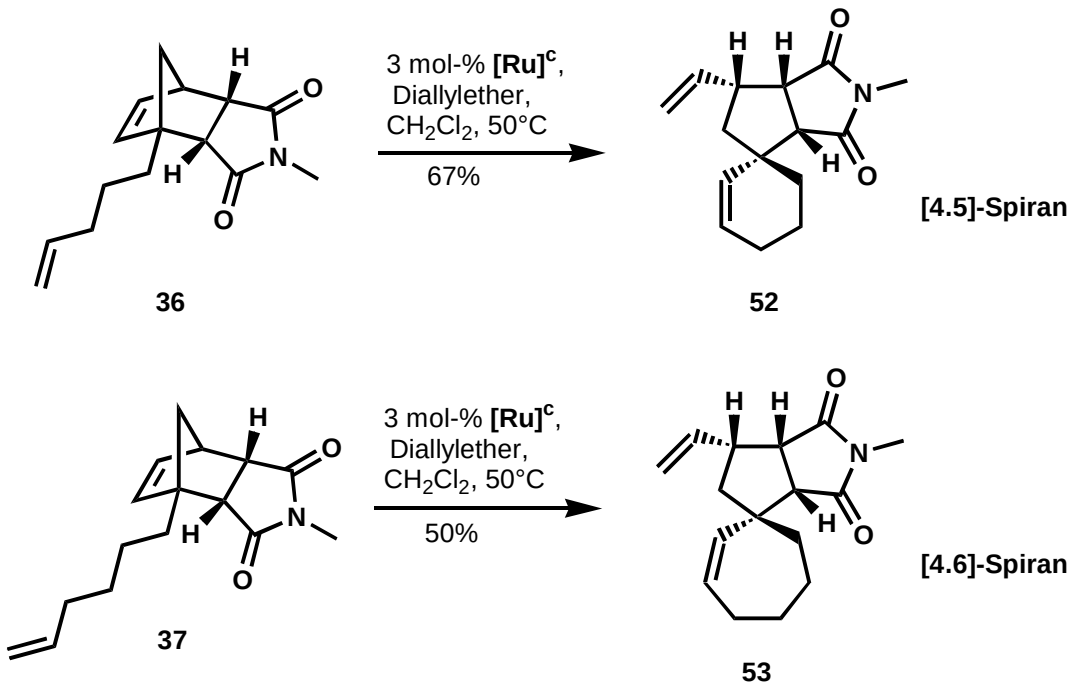
Schema 17: Allylierung von **47** *und* **49.**

Verbindung **51** konnte durch Allylierung von **49** mit Allylbromid in Aceton und K_2CO_3 in 90% Ausbeute dargestellt werden.

1.3 Versuche zur Ringöffnungsmetathese mit gespannten Cycloolefinen

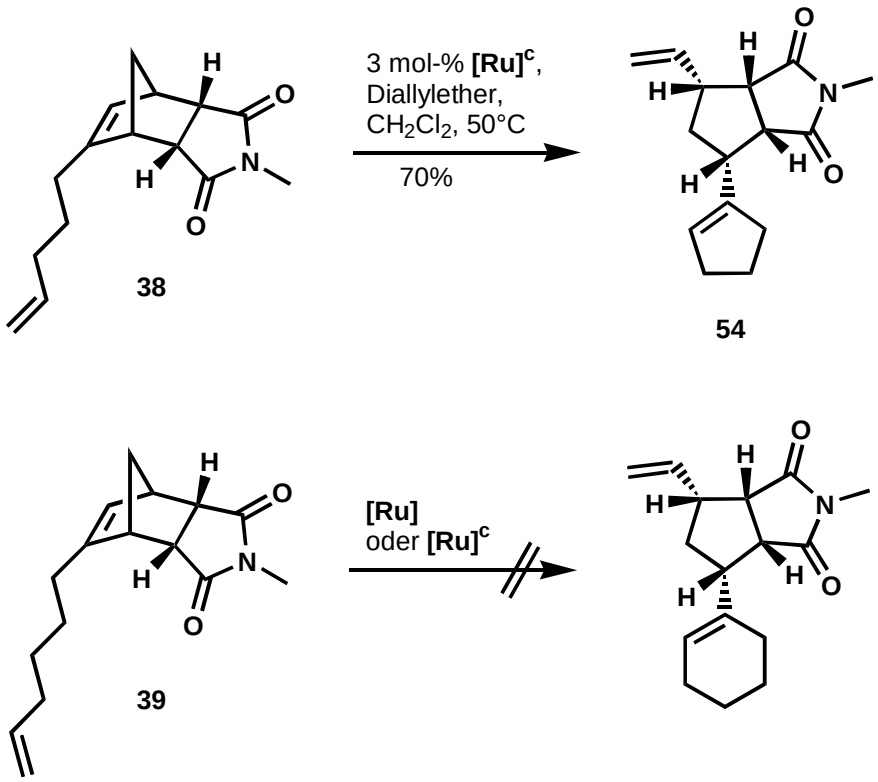
1.3.1 Versuche zur Darstellung der [4.5]-, [4.6]-Spirane und Carbocyclen

Die Metathesevorläufer **36** und **37** wurden jeweils in CH_2Cl_2 und mit 3 mol-% **[Ru]**[c] in geschlossenen Druckgefäßen erhitzt. Zusätzlich wurde Diallylether als Ethenäquivalent zugegeben, um den Katalysator zu aktivieren und eine mögliche Dimerisierung zu verhindern (Schema 18). Die Synthesen der Spirane **52** und **53** gelangen mit 67% bzw. 50% Ausbeute. Das nicht umgesetzte Edukt konnte jeweils zurückerhalten werden. Auch durch Versuche zur Optimierung der Reaktionsbedingungen, bei denen bis zu 10 mol-% Katalysator verwendet wurden, konnten die Ausbeuten nicht verbessert werden, was auf eine Gleichgewichtseinstellung hinweisen könnte. Die aus den Roh-**^{1}H-NMR**-Spektren durch Integration ermittelten Umsätze lagen mit 85% für Verbindung **52** und 76% für **53** deutlich höher als die der isolierten Ausbeuten, was an den aufwendigen Trennungsschritten resultierend aus den sehr geringen Polaritätsunterschieden zwischen Edukten und Produkten lag. So konnte Verbindung **53** nur durch semi-präparative HPLC gereinigt werden.



Schema 18: Ringumlagerungsmetathesen zur Darstellung der Spirane.

Die Metathesevorläufer **38** und **39** wurden jeweils mit 5 mol-% **[Ru]**^{c} unter Druck und Zugabe von Diallylether erhitzt (Schema 19). Verbindung **54** wurde mit 70% Ausbeute erhalten, während sich Verbindung **39** nicht umsetzen ließ. Vermutlich ist hier im direkten Vergleich zur Umsetzung von **38** zu **54** die geringere Tendenz zur Bildung eines Sechsringes ausschlaggebend,[49] wobei zu bemerken ist, dass Cyclohexen und Cyclopenten in etwa die gleiche Ringspannung besitzen.[49b]



Schema 19: Ringumlagerungsmetathesen zur Darstellung der Carbocyclen.

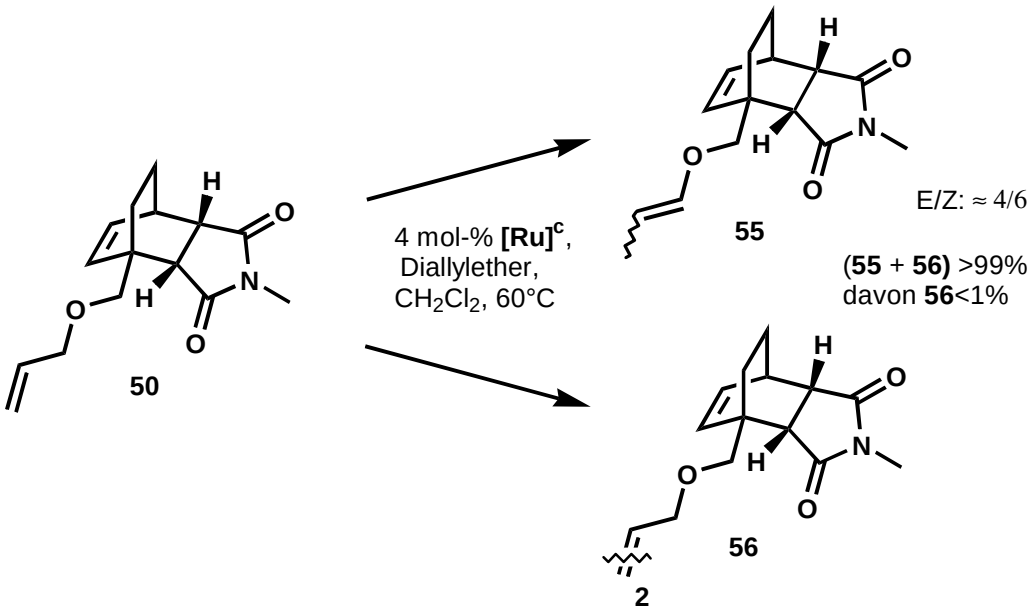
1.3.2 Versuche zur Darstellung der [5.5]-Spirane

Die Umsetzungen von **50** wurden mit den Metathesekatalysatoren: **[Mo]**, **[Ru]**, **[Ru]**^{c} und **3** bei verschiedenen Temperaturen, in Druckgefäßen und unter Zusatz von Diallylether als Ethenquelle durchgeführt (Tabelle 1, Schema 20).

Katalysator [mol-%]		**Lösungsmittel [c in mol/l]**		**Zusatz**	**Temperatur**
[Ru]	(5.5)	CH_2Cl_2	(0.018)	Diallylether	RT
[Ru]	(6.6)	Benzol	(0.018)	Diallylether	81°C
[Ru][c]	(4.4)	CH_2Cl_2	(0.018)	Diallylether	RT
[Ru][c]	(4.1)	CH_2Cl_2	(0.020)	Diallylether	60°C
[Ru][c]	(11.8)	Toluol	(0.010)	Diallylether	110°C
[Mo]	(5.0)	Benzol	(0.020)	Diallylether	40°C
3	(6.2)	DMF	(0.012)	Diallylether	140°C

Tabelle 1: Versuchsbedingungen zur Umsetzung von **50**.[50]

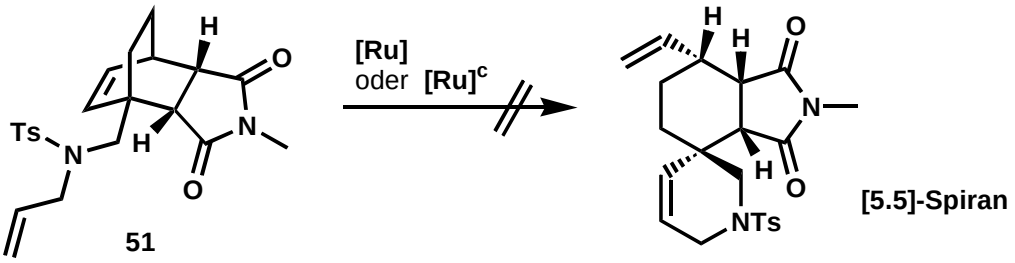
Eine Reaktion wurde jedoch nur bei Verwendung der Katalysatoren **[Ru]**[c] und **3** beobachtet. Es entstand allerdings nicht das erwartete Produkt, sondern es bildete sich durch Isomerisierung der Allylgruppierung Verbindung **55**, wie sich aus den **^{1}H-** bzw. **^{13}C-NMR** Spektren ergab. Das *E*/*Z*-Verhältnis wurde zu 4/6 bestimmt. Darüber hinaus konnte im Massenspektrum das Dimer **56** nachgewiesen werden. Das Edukt wurde bei Verwendung von **[Ru]**[c] vollständig umgesetzt.



Schema 20: Umsetzung von **50** *mit* **[Ru]**[c].

Über Isomerisierungen mit Rutheniumkatalysatoren ist in der Literatur viel berichtet worden.[51] Einiges deutet darauf hin, dass die Isomerisierung und die Olefinmetathese Konkurrenzreaktionen sind, von denen die Olefinmetathese allerdings so schnell abläuft, dass Isomerisierungsprodukte meist nicht in signifikanten Mengen auftreten. Von *Nolan et al.* wurde die Konkurrenz zwischen Olefinmetathese und Isomerisierung an einem System untersucht.[51c] In der Literatur wurde darüberhinaus über die Umsetzung von [2.2.2]-Bicyclooctenen berichtet,[52] die allerdings ein anderes Substitutionsmuster besaßen und nur unter drastischen Bedingungen umgesetzt werden konnten. Vermutlich sind die entsprechenden Übergangszustände zur Bildung des Metatheseproduktes sterisch so gehindert, dass die Reaktion nicht abläuft oder aber die Isomerisierung ist um so vieles schneller, dass kein Metatheseprodukt beobachtet werden kann.

Bei den Versuchen zur Umsetzung von **51** in einer Ringumlagerungs-metathese wurde in allen Versuchen das Edukt zurückgewonnen (Schema 21).



Schema 21: Versuche zur Umsetzung von **51** *mit verschiedenen Metathesekatalysatoren.*

Die Versuche wurden in Druckgefäßen und unter Zusatz von Diallylether durchgeführt. Es kamen die Metathesekatalysatoren **[Ru]** und **[Ru]**^{c} bei RT bzw. 60°C zum Einsatz (Tabelle 2).

Katalysator [mol-%]		**Lösungsmittel [c in mol/l]**		**Zusatz**	**Temperatur**
[Ru]	(5.6)	CH_2Cl_2	(0.011)	Diallylether	RT
[Ru]^{c}	(6.1)	CH_2Cl_2	(0.013)	Diallylether	60°C

Tabelle 2: Versuchsbedingungen zur Umsetzung von **51**.[50]

1.4 Zusammenfassung

Es wurden ausgehend von den jeweiligen Cyclopentadienderivaten über Diels-Alder-Reaktionen verschiedene Norbornenderivate als Metathesevorläufer für Ringumlagerungsmetathesen dargestellt. Die [4.5]- und [4.6]-Spirane **52** und **53** konnten über eine Ringumlagerungsmetathese ausgehend von den Norbornenderivaten **36** und **37** in mittleren bis guten Ausbeuten erhalten werden. Die Umsetzungen der Norbornenderivate **38** und **39** führten lediglich bei Verbindung **38** zur Ringumlagerung, während Verbindung **39** unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht umgesetzt werden konnte. (Vermutlich ist hier die geringere Tendenz zur Ausbildung eines Sechsringes, im Vergleich zur Bildung eines Fünringes, ausschlaggebend.)
Weiterhin wurde eine Syntheseroute zur Darstellung des Cyclohexadienderivates **44** ausgearbeitet, welches als Edukt zu den [2.2.2]-Bicyclooctene **50** und **51** diente. Alle Versuche, diese in einer Ringumlagerungsmetathese zu [5.5]-Spiranen umzusetzen, schlugen fehl und führten lediglich zur Isomerisierung der endständigen Doppelbindung, wie im Fall von Verbindung **55** beobachtet werden konnte. Vermutlich waren die dargestellten [2.2.2]-Bicyclooctene **50** und **51** für eine Metathesereaktion sterisch zu anspruchsvoll und es kam deshalb zu einer Isomerisierung der terminalen Doppelbindung.

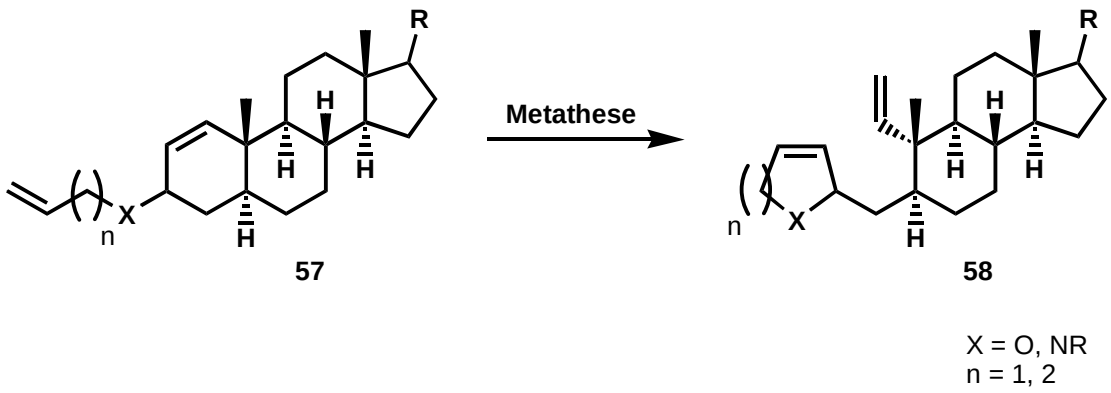
2 Ringumlagerungsmetathesen an Steroidderivaten

2.1 Einleitung und Zielsetzung

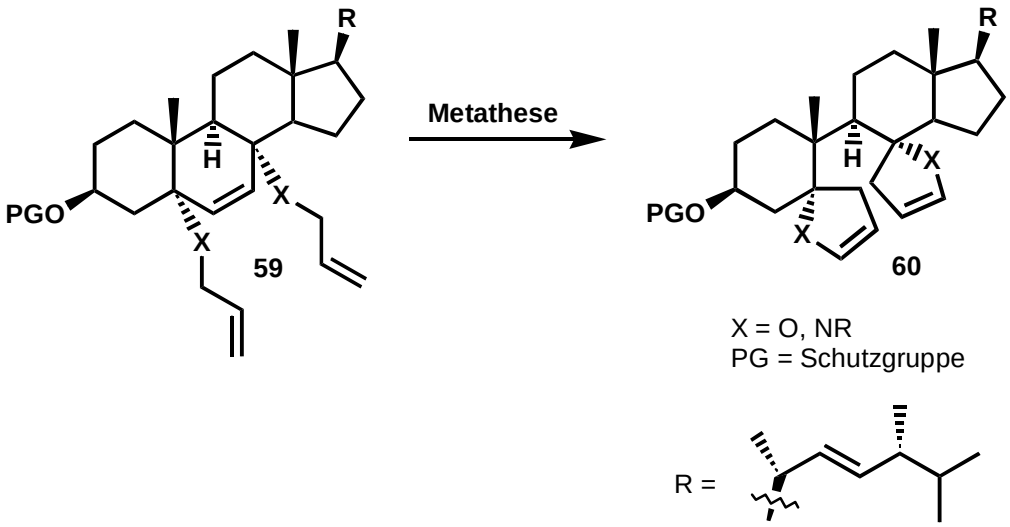
Wegen ihrer vielfältigen biologischen Wirksamkeit sind Steroide nicht nur von großem wissenschaftlichem Interesse, sondern durch ihre pharmazeutische Verwendung auch von immenser industrieller Bedeutung. Deshalb wurden in der Vergangenheit zahlreiche Derivate von natürlich vorkommenden Steroiden dargestellt und auf ihre pharmazeutische Verwendbarkeit hin getestet. Auf diese Weise wurden schon einige wichtige Medikamente, wie zum Beispiel die Cortisone zur Behandlung allergischer Reaktionen und die „Pille“ zur Empfängnisverhütung, entwickelt. Steroide sind daher wichtige Leitstrukturen für die Pharmaforschung.[53] Die Olefinmetathese wurde noch nicht zur Derivatisierung von Steroiden eingesetzt, wodurch sich ein interessantes neues Anwendungsgebiet zur effizienten Darstellung neuer Steroidderivate und damit neuer potentieller Arzneistoffe eröffnet.

2.2 Das Synthesekonzept zur Modifizierung von Steroiden

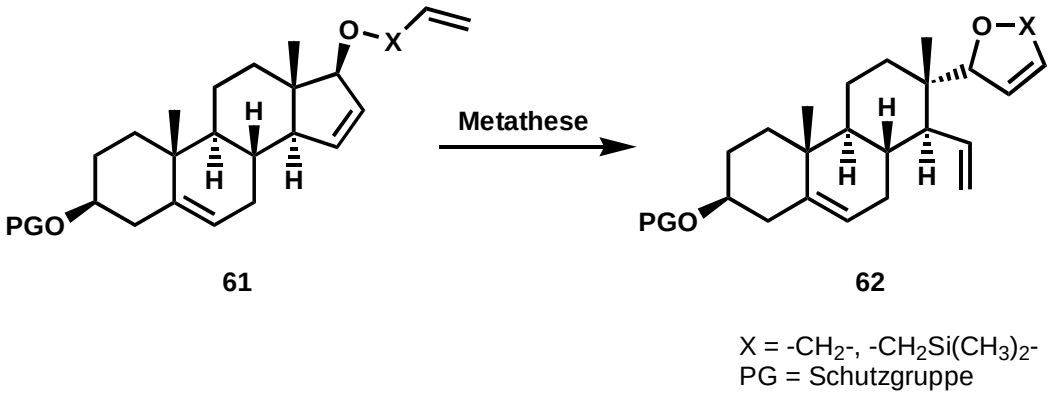
Die Aufgabe dieses Teils der Arbeit bestand darin, ausgehend von kommerziell erhältlichen Steroiden, Derivate herzustellen, die sich als Edukte für eine Ringumlagerungsmetathese eignen, bei der dann jeweils der A-Ring (Schema 22), der B-Ring (Schema 23) oder der D-Ring (Schema 24) göffnet werden sollte.



Schema 22: Ringumlagerungsmetathese unter Öffnung des A-Rings von Steroiden.



Schema 23: Ringumlagerungsmetathese unter Öffnung des B-Rings von Steroiden.



Schema 24: Ringumlagerungsmetathese unter Öffnung des D-Rings von Steroiden.

Derartige Ringumlagerungsmetathesen von Cyclohexen- und Cyclopentenderivaten sind mit zum Teil sehr guten Ausbeuten beschrieben worden.[54]

Als Edukte zur Darstellung von **57** wurden Epiandrosteron **63** und das Cholestanderivat **64** bzw. deren entsprechende Ketone ausgewählt (Abbildung 4). Die Darstellung von **59** sollte vom natürlich vorkommenden Provitamin- D_2, Ergosterin **64** ausgehen. Verbindungen vom Typ **61** sollten aus Dehydroepiandrosteron **65** dargestellt werden. An den gekennzeichneten Positionen sollten die für die Metathese relevanten Doppelbindungen eingeführt werden.

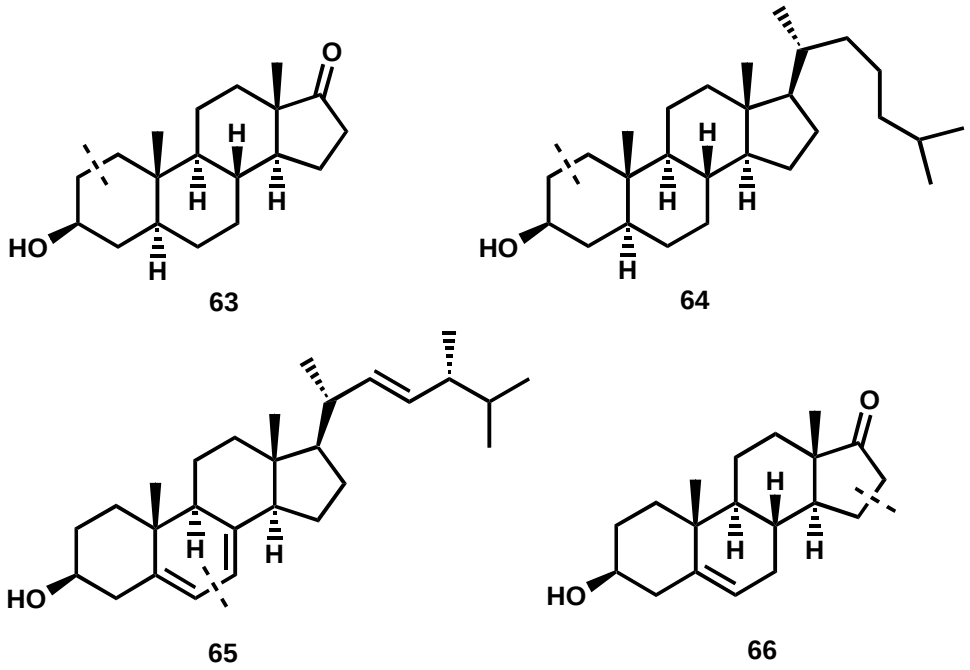
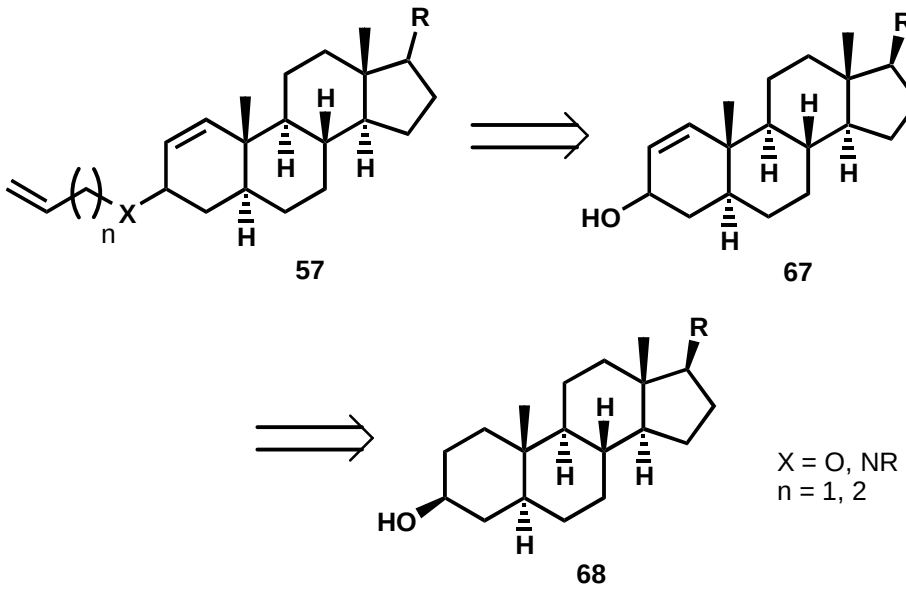


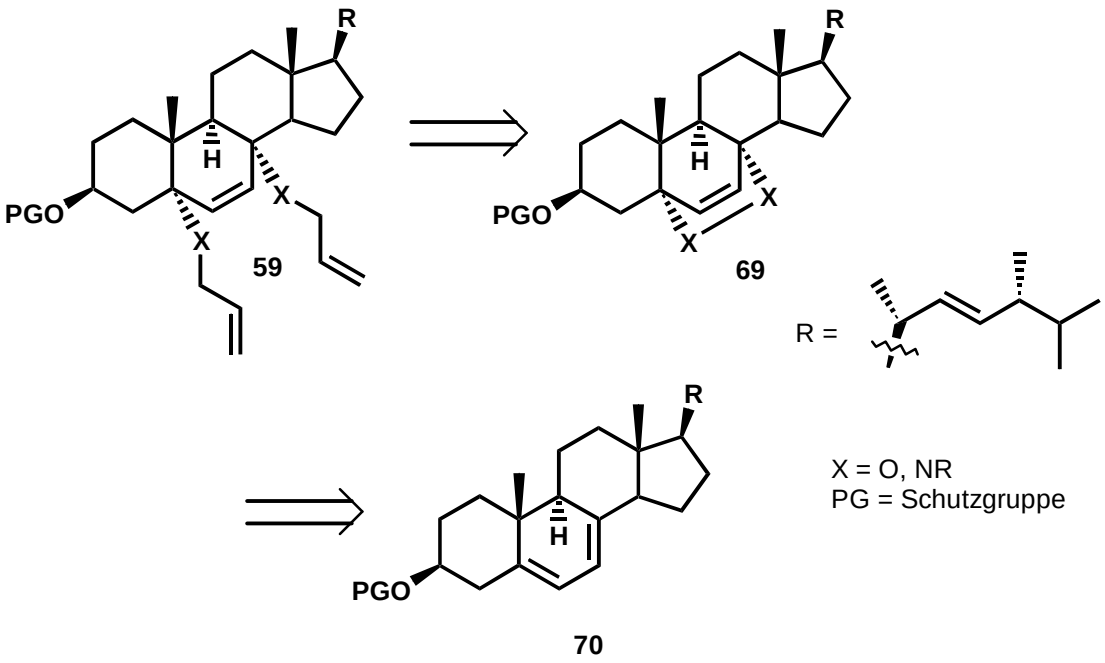
Abbildung 4: Die Edukte zur Darstellung der Metathesevorstufen **48** und **50**.

Die Synthesen waren so geplant, dass sich **57** über Alkylierungen oder nukleophile Substitutionen 2. Ordnung aus **67** erhalten lassen sollte (Schema 25). Die α, β-ungesättigten Alkohole **67** sollten sich aus **68** über eine Oxidationsreaktion mit anschließender Reduktion der Ketofunktion darstellen lassen .



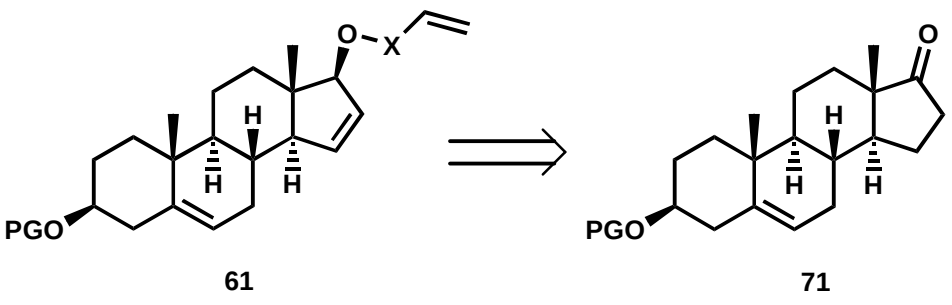
Schema 25: Retrosynthese zu **57**.

Die Synthese von **59** sollte über eine Reduktion mit anschließender Allylierung aus **69** erfolgen (Schema 26). Verbindung **69** sollte über eine [4+2]-Cycloaddition aus **70** darstellbar sein.



Schema 26: Retrosynthese zu **59**.

Verbindung **61** sollte sich (analog zur geplanten Synthese von **57**) aus **71** durch Oxidation zum α, β-ungesättigten Keton umsetzen lassen (Schema 27). Die Reduktion der Ketofunktionalität mit anschließender Veretherung sollte zu Verbindung **61** führen.



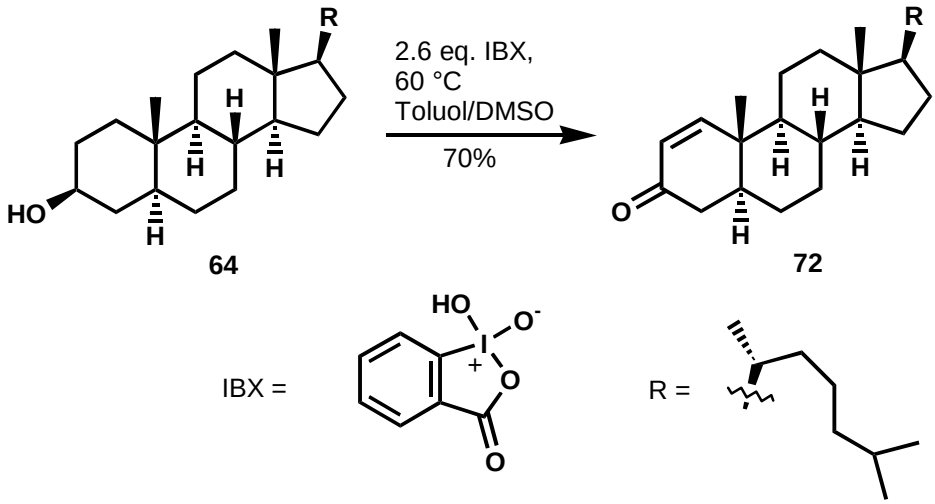
Schema 27: Retrosynthese zu **61**.

Mit den vorgestellten Synthesen sollte ein effizienter Zugang zu Steroidderivaten geschaffen werden, welche neben der Steroidsubstruktur einen Heterocyclus als Strukturelement aufweisen, was besonders in Pharmazeutischer Hinsicht interessant sein dürfte.

2.3 Synthesen der Metathesevorläufer

2.3.1 Darstellung der Cholestanderivate

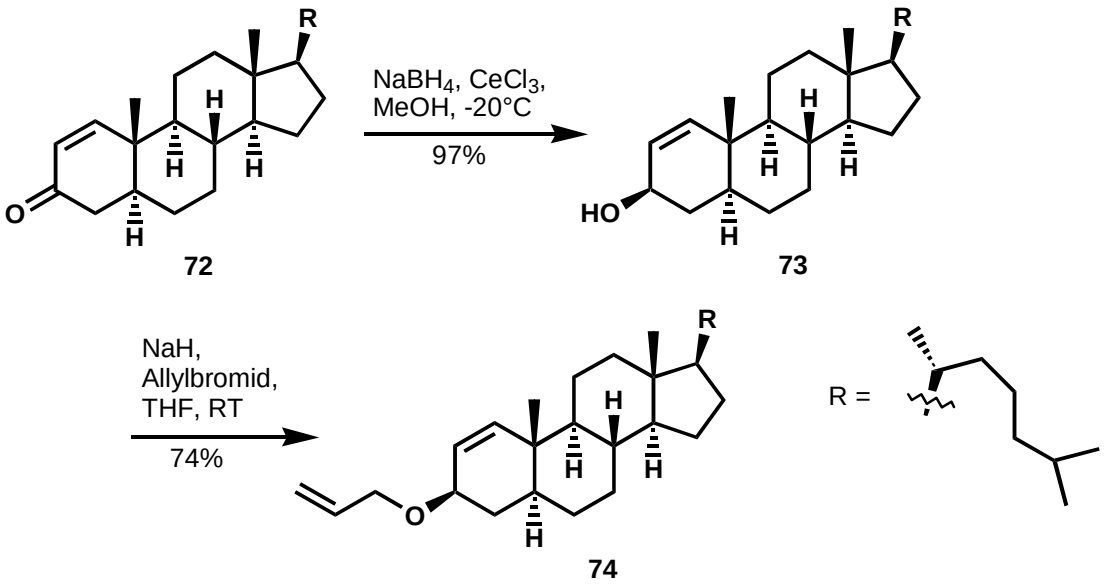
Zur Darstellung des α,β-ungesättigten Ketons **72** wurde von **64** ausgegangen, welches nach *Nicolaou et al.* mit 2.6 eq. IBX in Toluol/DMSO umgesetzt wurde.[55] Der bedeutend preiswertere Alkohol **64** wurde dem analogen Keton vorgezogen (Schema 28). Die Trennung des α, β-ungesättigten Ketons **72** und des bei der Oxidation intermediär als Zwischenprodukt entstehenden gesättigten Ketons ist sehr aufwendig, da sich die beiden Verbindungen in ihrer Polarität nur minimal unterscheiden.



Schema 28: Oxidation von **64** *mit IBX.*

Die Reduktion von **72** unter „*Luche*"-Bedingungen mit $NaBH_4$ und Certrichlorid in Methanol,[56] führte mit einer Ausbeute von 97% zum Alkohol **73**. Da die β-ständige Methylgruppe zwischen A- und B-Ring die Oberseite des Moleküls zu einem gewissen Maß abschirmt, war die Reaktion stereospezifisch und führte ausschließlich zum

β–Produkt, wie aus den Kopplungskonstanten des **^{1}H-NMR**-Spektrums des Alkohols **73** entnommen werden konnte. Anschließende Alkylierung mit Allylbromid und NaH in THF lieferte Verbindung **74** mit 74% Ausbeute (Schema 29).



Schema 29: Synthese von **74** *aus* **72**.

Aufgrund der bereits erläuterten Abschirmung der Oberseite durch die β-ständige Methylgruppe zwischen A- und B-Ring (Abbildung 5), ist es sinnvoll, in Hinsicht auf die spätere Ringumlagerungsmetathese, auch das α-Hydroxyderivat von **73,** den entsprechenden α-Allylether und die α-Amide darzustellen, da eine solche Hinderung auf der α-Seite nicht vorliegt, wodurch eine Metathese sterisch weniger gehindert sein sollte.

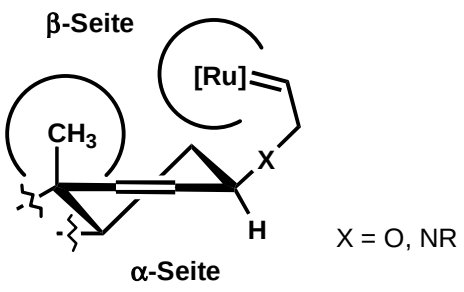
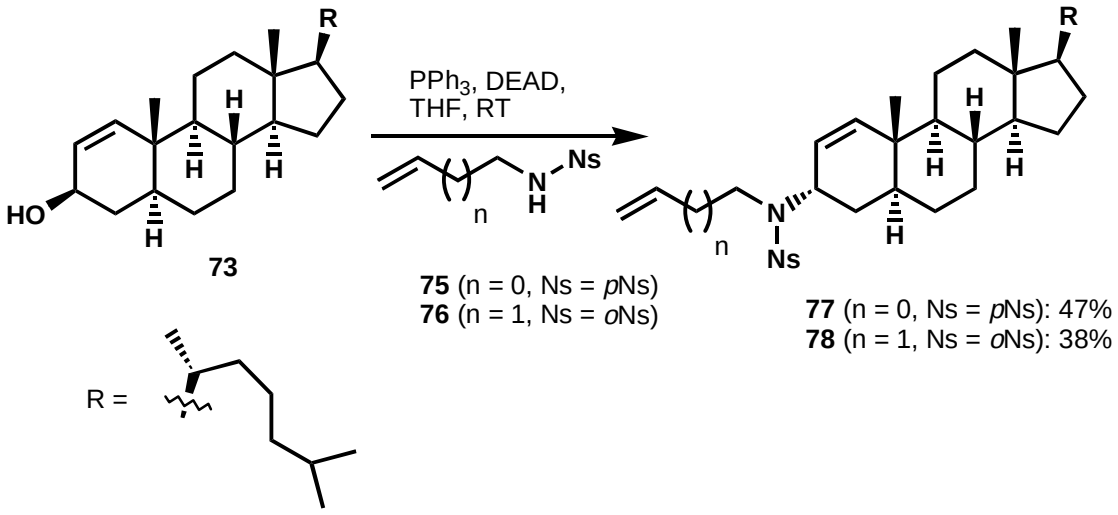


Abbildung 5: Mögliche Abschirmung der β-Seite des Steroids durch die β-Methylgruppe bei einer späteren Metathesereaktion.

Um zu den entsprechenden α-stickstoffsubstituierten Produkten zu gelangen, wurde Alkohol **73** unter Mitsunobubedingungen[47] mit den entsprechend alkylierten Nosylamiden **75** und **76** unter Inversion an C-3 zu den α-Amiden **77** mit 47% und **78** mit 38 % Ausbeute umgesetzt (Schema 30). Die Höhe der Ausbeuten hängt vermutlich mit dem großen sterischen Anspruch der Reaktionspartner zusammen. Darüber hinaus kann es bei derartigen Verbindungen zu Eliminierungsreaktionen kommen, sobald sie gute Fluchtgruppen tragen.[57] Die Nosylschutzgruppe[58] wurde aufgrund ihrer leichteren Abspaltbarkeit gegenüber der Tosylschutzgruppe bevorzugt, da sie eine wesentlich höhere Akzeptorstärke besitzt und die entsprechenden Sulfonamide in Mitsunobureaktionen[47] meist bessere Ausbeuten liefern.

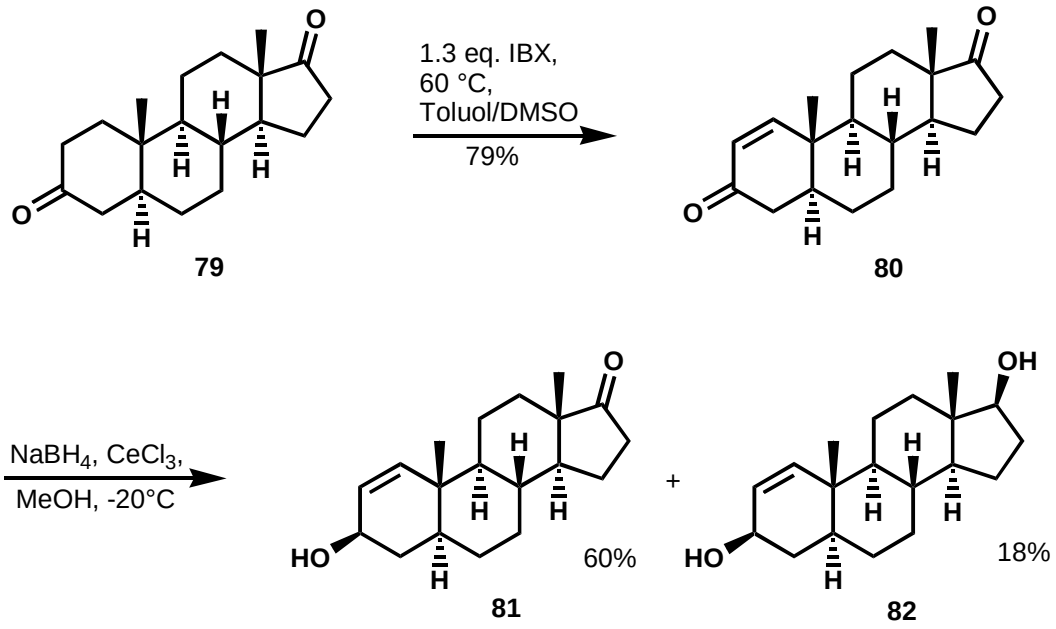


Schema 30: Mitsunobureaktionen mit **73**.

Weitere Synthesen wie zum Beispiel die Darstellung der α-Allylether und der β-Amine, welche durch eine Inversion des betreffenden Stereozentrums des Alkohols **73** zugänglich sein sollten, wurden aufgrund der schlechten Handhabbarkeit, insbesondere der sehr aufwendigen chromatographischen Aufreinigung der Verbindungen, nicht durchgeführt. Statt dessen wurde der Fokus auf die Epiandrosteronderivate gerichtet, die in dieser Hinsicht vorteilhafter sind.

2.3.2 Synthesen der Epiandrosteronderivate

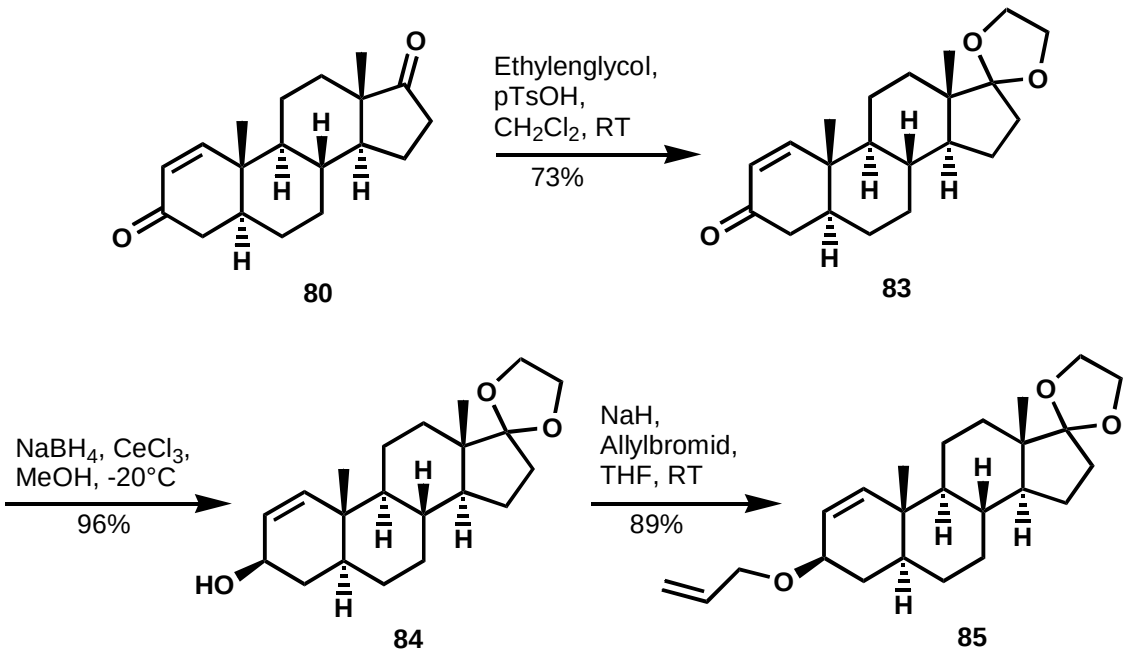
Ausgegangen wurde von **79**, welches mit 1.3 eq. IBX in Toluol/DMSO mit 79% Ausbeute zu **80** oxidiert wurde.[55] Bei der anschließenden Reduktion bestand die Herausforderung darin, die Enon-Funktionalität zu reduzieren und dabei das Keton an C-17 zu erhalten. Bei Versuchen dies in einem Schritt über eine „*Luche*"- Reduktion[59] zu erreichen, entstanden jeweils nur 60 % des gewünschten Produktes **81** und 19% des Diols **82**, 19 % des Eduktes konnten reisoliert werden (Schema 31).



Schema 31: Oxidation von **79** *mit IBX und anschließende Reduktion unter „Luche"-Bedingungen.*

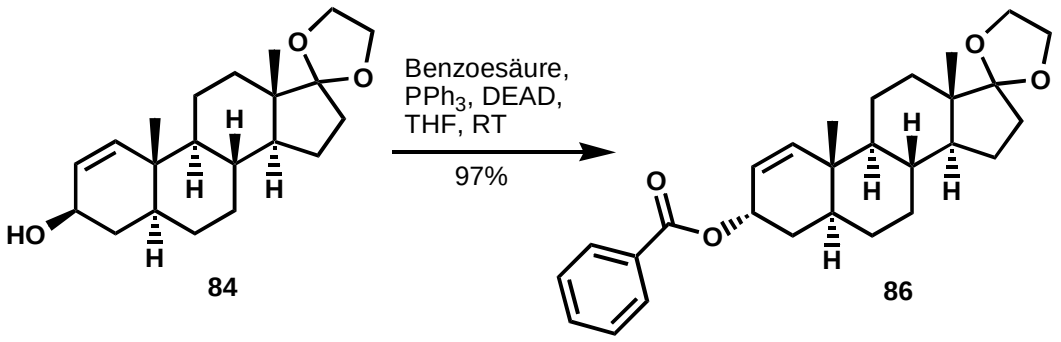
Aufgrund dieser unbefriedigenden Ausbeute und der aufwendigen Trennung des entstehenden Gemisches aus **80**, **81** und **82** wurde die Strategie geändert. Eine deutliche Verbesserung konnte durch selektiven Schutz der Carbonylgruppe als 1,2-Ethylenketal in Gegenwart der Enonfunktionalität erreicht werden.[60] Die Umsetzung zum Ketal **83** wurde mit p-Toluolsulfonsäure und Molsieb 4Å in einem Ethylenglycol/CH_2Cl_2-Gemisch als Lösungsmittel durchgeführt (Schema 32). Eine Verlängerung der Reaktionszeit, bzw. eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führte zur Bildung des Diketals. Das Edukt konnte wiedergewonnen und erneut eingesetzt werden. Die „*Luche*"- Reduktion[56] mit Cer(III)chlorid und $NaBH_4$ in MeOH führte mit einer

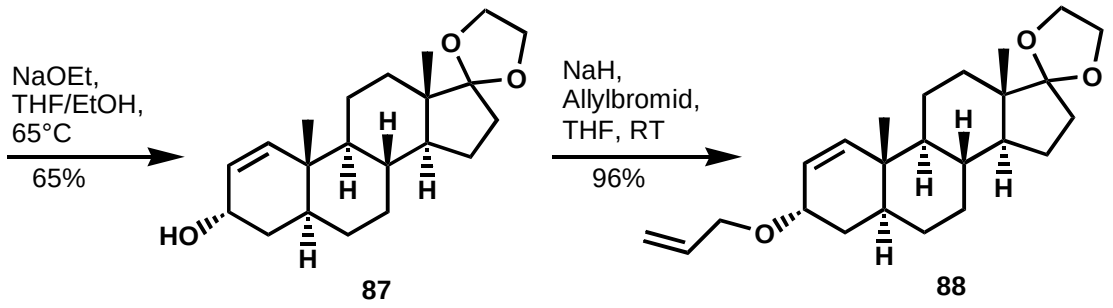
Ausbeute von 96% zum Alkohol **84**, der mit Allylbromid und NaH in THF mit 89% zum Allylether **85** umgesetzt wurde.



Schema 32: Schützung von **80** *als 1,2-Ethylenketal, Reduktion unter „Luche"-Bedingungen und Allylierung.*

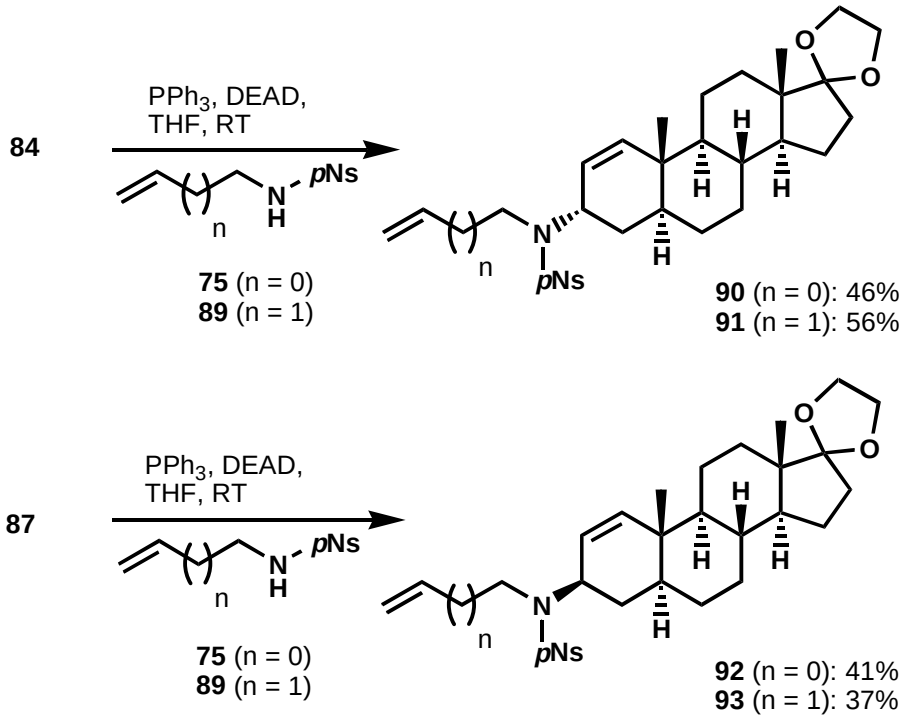
Der Alkohol **84** wurde zur Umkehr der Konfiguration an C-3 mit Benzoesäure in einer Mitsunobureaktion[61] umgesetzt (Schema 33). Der α-Benzoesäureester **86** wurde mit 97% erhalten und mit NaOEt in absolutem Ethanol hydrolysiert. Der Alkohol **87** konnte mit 65% Ausbeute isoliert und mit Allylbromid und NaH in THF mit 96% Ausbeute zu **88** umgesetzt werden.





Schema 33: Mitsunobureaktion von **84** *mit Benzoesäure, Hydrolyse des Esters* **86** *und anschließende Allylierung zu* **88**.

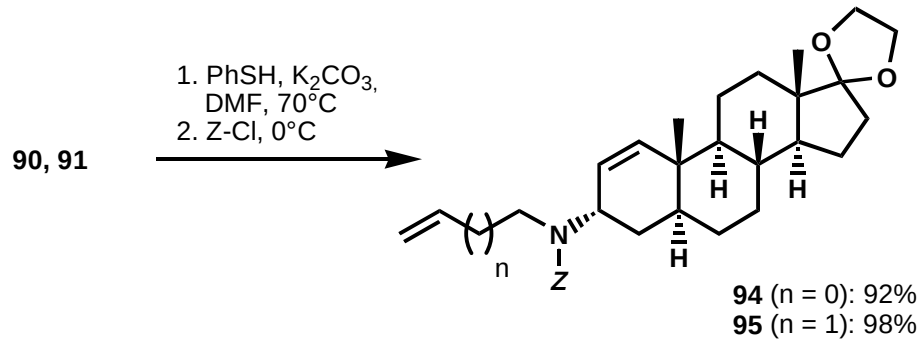
Um zu den entsprechenden geschützten Aminen zu gelangen wurden die Alkohole **84** und **87** in einer Mitsunobureaktion[47] mit *N*-Propenyl-*N*-*p*-Nosylamid **75** und *N*-Butenyl-*N*-*p*-Nosylamid **89** unter Inversion der Konfiguration zu den Verbindungen **90**, **91**, **92** und **93** umgesetzt (Schema 34).



Schema 34: Mitsunobureaktion der Alkohole **84** *und* **87**.

Da sich bei früheren Arbeiten ein starker Einfluss der Schutzgruppe am Stickstoff[62] auf die Lage des Gleichgewichtes bei Ringumlagerungsmetathesen gezeigt hat, wurde ein Schutzgruppenwechsel vollzogen. Hierzu wurden die *p*-Nosylamide **90** und **91** mit

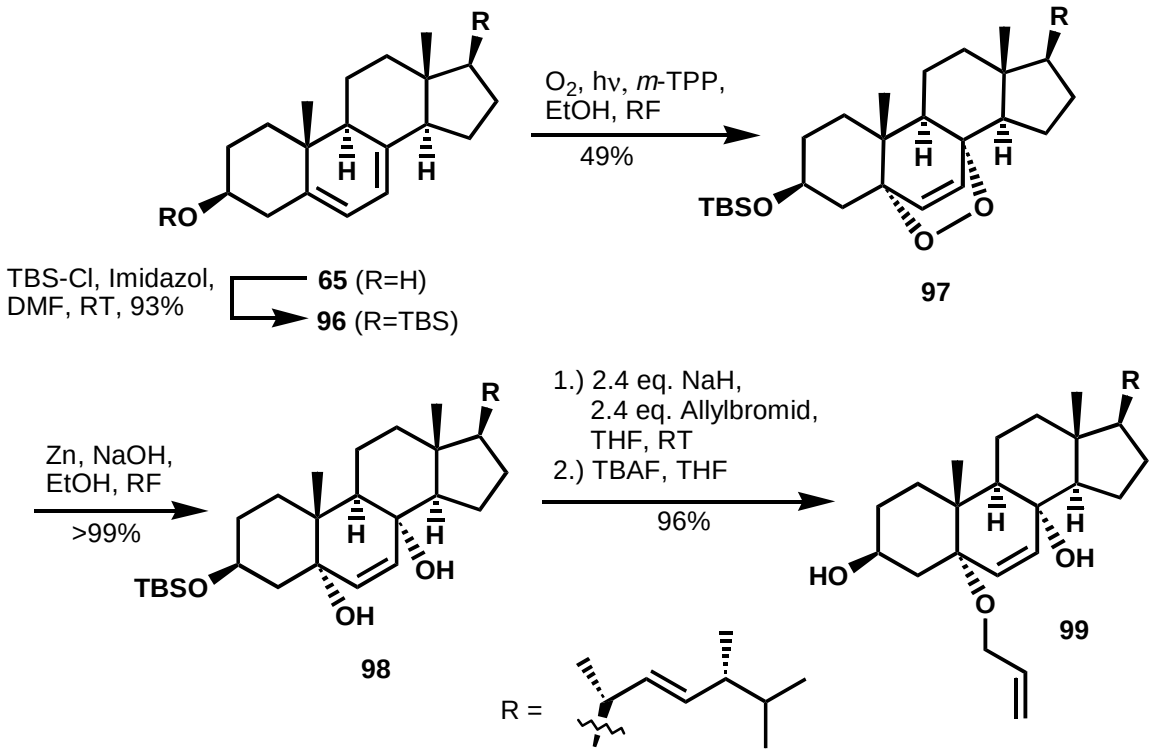
Thiophenol und K_2CO_3 in DMF entschützt (Schema 35) und anschließend mit Z-Cl zu **94** und **95** umgesetzt,[58] die mit 92% bzw. 98% Ausbeute isoliert wurden.



Schema 35: Umschützung von **90** *und* **91**.

2.3.3 Darstellung der Ergosterinderivate

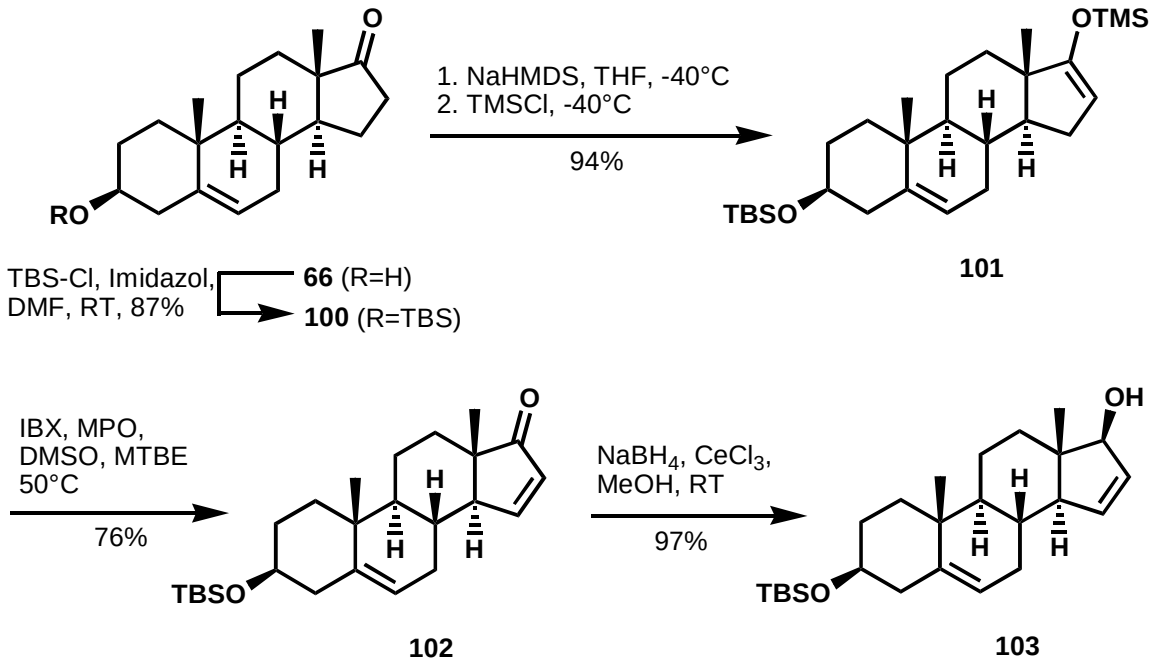
Ergosterin **65** wurde zuerst als TBS-Ether geschützt[63] und dann einer [4+2] Cycloaddition mit Singulettsauerstoff unterworfen (Schema 36),[64] wobei ausschließlich Produkt **97** entstand, da die Molekülоberseite durch die *β*-ständige Methylgruppe sterisch abgeschirmt ist. Die anschließende Reduktion zum 1-4-*cis*-Diol **98** konnte mit Zink unter basischen Bedingungen in absolutem Ethanol erreicht werden,[65] wobei die Literaturausbeuten bei weitem übertroffen wurden. Bei der Alkylierung von **98** mit 2.4 eq. Allylbromid (in Verbindung mit 2.4 eq. NaH) zeigte sich, dass das allylierte Produkt aufgrund seiner sehr geringen Polarität nur sehr aufwendig zu isolieren war, weshalb die Abspaltung der TBS Schutzgruppe mit TBAF in THF[63] direkt angeschlossen wurde. Produkt **99** konnte mit 96% Ausbeute über zwei Stufen isoliert werden. Die zweite Hydroxyfunktionalität wurde nicht alkyliert, was vermutlich durch eine stärkere sterische Hinderung an diesem Zentrum zu erklären ist.



Schema 36: Synthese des Metatheseeduktes **99**.

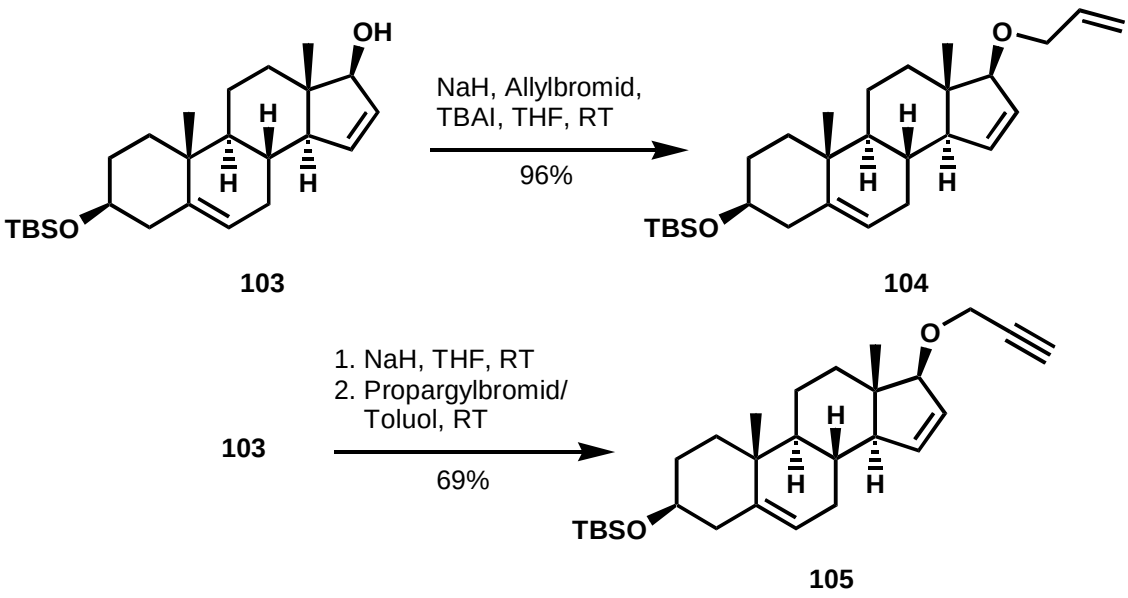
2.3.4 Synthesen der Dehydroepiandrosteronderivate

Als Ausgangsstoff zur Synthese der Metathesevorläufer diente der enantiomerenreine Alkohol **103** der aus kommerziell erhältlichen Dehydroepiandrosteron **66** über vier Stufen synthetisiert werden konnte (Schema 37). Der Alkohol **66** wurde zuerst als TBS-Ether geschützt,[63] anschließend wurde die Ketofunktionalität enolisiert und mit TBS-Cl zum Silylenolether **101** umgesetzt.[66] Die nachfolgende Oxidation zu **102** mit IBX und MPO konnte nicht mit den in der Literatur[66] angegebenen Bedingungen erreicht werden. Anstelle eines CH_2Cl_2/DMSO-Gemisches als Lösungsmittel bei RT, wurde ein Gemisch aus MTBE/CH_2Cl_2 bei 50°C verwendet, wobei eine Ausbeute von 76% erreicht wurde. Das durch die Hydrolyse von **101** bei der Reaktion als Nebenprodukt entstehende Keton **100** konnte erneut zur Synthese von **101** eingesetzt werden. Verbindung **102** wurde unter „*Luche*"-Bedingungen[56] mit $NaBH_4$ und $CeCl_3$ in Methanol zum α-β-ungesättigten Alkohol **103** reduziert, wobei durch die Induktion des benachbarten Chiralitätszentrums ausschließlich ein Diastereomer entstand.



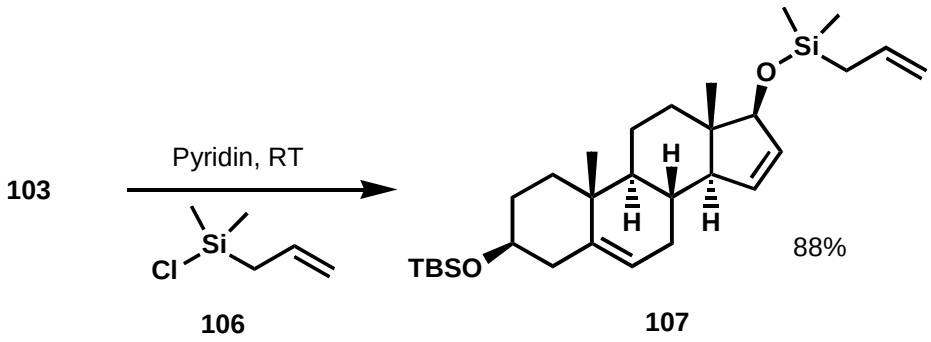
Schema 37: Synthese des Alkohols **103**.

Zur Darstellung der Metathesevorläufer **104** und **105** wurde der Alkohol **103** mit NaH deprotoniert und mit Allylbromid unter Zusatz katalytischer Mengen TBAI mit 96% Ausbeute in den Allylether **104** überführt, bzw. mit Propargylbromid in THF in 69% Ausbeute zum Propargylether **105** umgesetzt (Schema 38).[67]



Schema 38: Darstellung der Metathesevorstufen **104** *und* **105**.

Zur Darstellung des Silylethers **107** wurde Alkohol **103** mit ADMSCl **106** in Pyridin umgesetzt,[67] wobei Verbindung **107** mit 88% Ausbeute erhalten wurde (Schema 39).

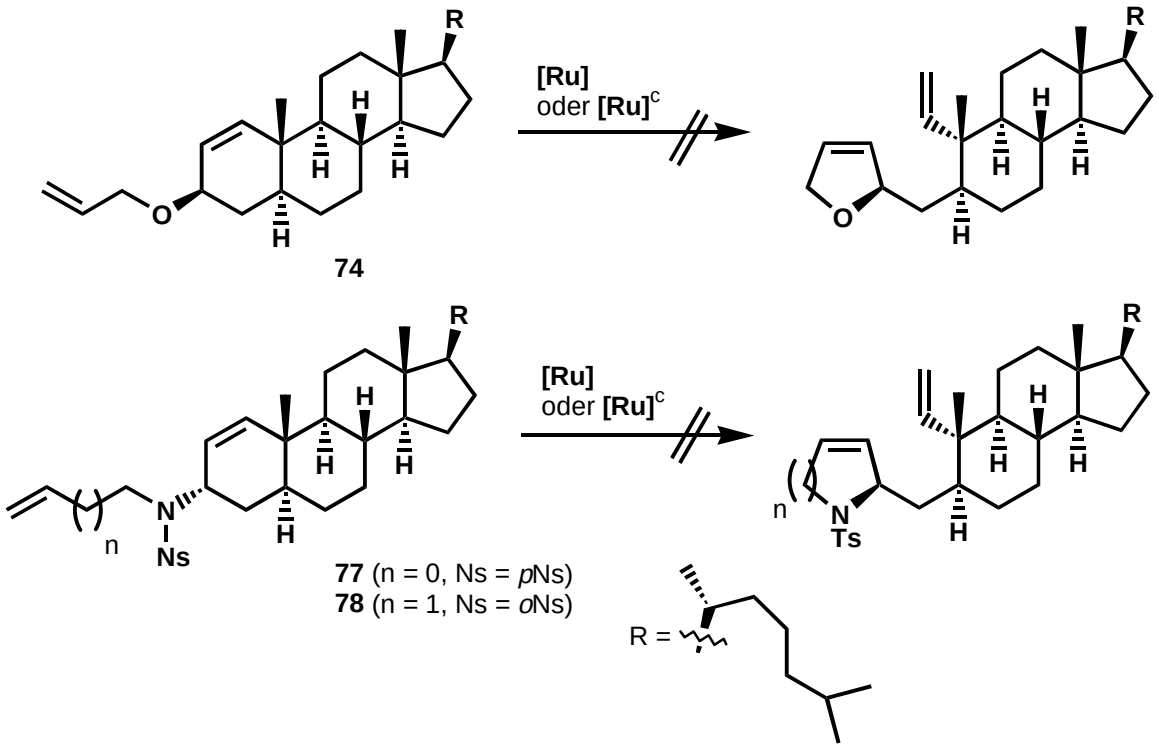


Schema 39: Darstellung des Silylethers **107**.

2.4 Versuche zur Ringöffnungsmetathese mit Steroidderivaten

2.4.1 Metatheseversuche der Cholestanderivate

Die Cholestanderivate **74**, **77** und **78** wurden mit den Grubbs Katalysatoren **[Ru]** und **[Ru]**^{c} in CH_2Cl_2 bei 60°C unter Zusatz von Ethen verwendet (Tabellen 3, 4 und 5). Bei keinem der Metathesevorläufer kam es zu einer Ringumlagerungsmetathese (Schema 40). Lediglich bei Verwendung von **74** in Verbindung mit **[Ru]**^{c} war im **^{1}H-NMR**-Spektrum Isomerisierungsprodukt[51] nachzuweisen (siehe Kapitel 1.3.2).



Schema 40: Versuch der Ringumlagerungsmetathesen von **74**, **77** *und* **78**.

Das bei Verbindung **74** aufgetretene Isomerisierungsprodukt deutet auf eine gewisse Katalysator-Substrat-Wechselwirkung hin, allerdings könnte die β-ständige Methylgruppe an C-10 zwischen dem A- und B-Ring des Steroids der Grund sein, warum keine Ringumlagerungsmetathese beobachtet werden konnte (Abbildung 5, Seite 30).

Katalysator [mol-%]	Lösungsmittel [c in mol/l]	Zusatz	Temperatur
[Ru] (5.2)	CH_2Cl_2 (0.024)	Ethen	60°C
[Ru]^c (5.0)	CH_2Cl_2 (0.024)	Ethen	60°C

Tabelle 3: Versuchsbedingungen zur Umsetzung von **74**.[50]

Katalysator [mol-%]	Lösungsmittel [c in mol/l]	Zusatz	Temperatur
[Ru] (5.6)	CH_2Cl_2 (0.022)	Ethen	60°C
[Ru]^c (5.4)	CH_2Cl_2 (0.022)	Ethen	60°C

Tabelle 4: Versuchsbedingungen zur Umsetzung von **77**.[50]

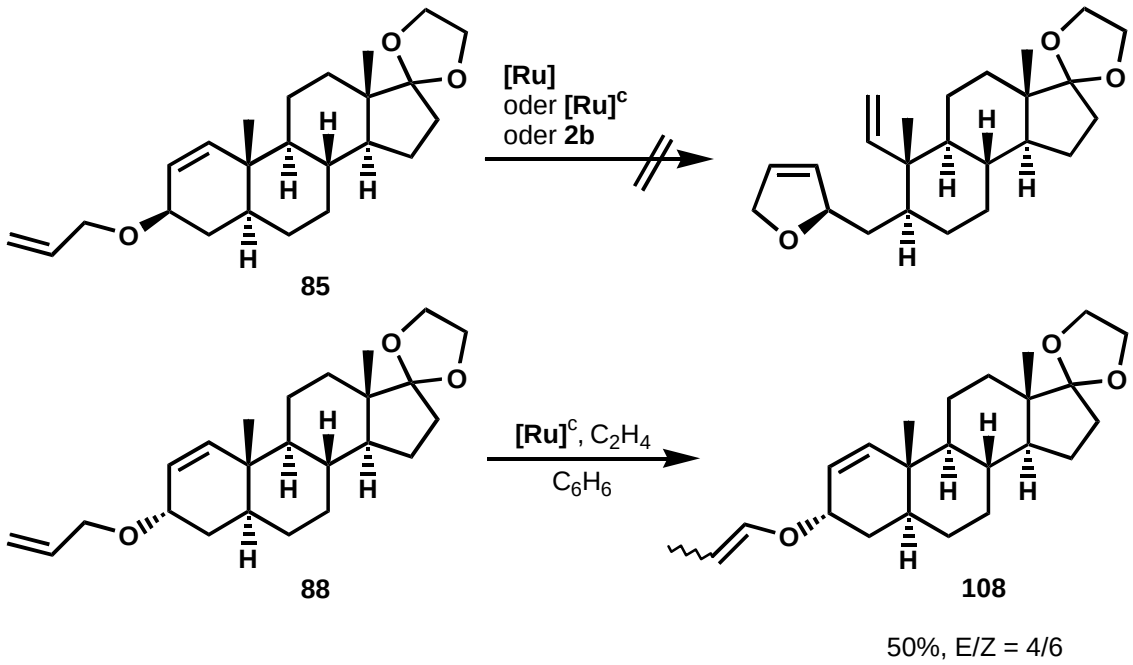
Katalysator [mol-%]	Lösungsmittel [c in mol/l]	Zusatz	Temperatur
[Ru] (5.7)	CH_2Cl_2 (0.021)	Ethen	60°C
[Ru]^c (5.5)	CH_2Cl_2 (0.021)	Ethen	60°C

Tabelle 5: Versuchsbedingungen zur Umsetzung von **78**.[50]

2.4.2 Metatheseversuche der Epiandrosteronderivate

Bei den Epiandrosteronderivaten wurde zunächst versucht, die zwei diastereomeren Allylether in einer Ringumlagerungsmetathese umzusetzen. Bei den Versuchen zur Umsetzung von **85** und **88** wurden die Grubbs Katalysatoren **[Ru]** und **[Ru]**^{c} sowie der Molybdänkatalysator **2b** in racemischer Form in einer Konzentration von ca. 5 mol-% verwendet (Tabellen 6 und 7). Da der Grubbs Katalysator der zweiten Generation oft erst ab ca 40°C ausreichende Aktivität zeigt, wurde dieser bei Temperaturen oberhalb 40°C in Druckgefäßen angewendet. Zur Katalysatoraktivierung wurden Ethen oder Diallylether zugegeben. Als Lösungsmittel fanden CH_2Cl_2 und Benzol Anwendung. Die Versuche führten bei Verbindung **85** zu keiner Ringumlagerungsmetathese (Schema 41). Es kam, wie im **^{1}H-NMR**-Spektrum nachgewiesen werden konnte, zur Zersetzung und teilweise zur Isomerisierung[51] der terminalen allylischen Doppelbindung (siehe Kapitel 1.3.2). In zwei Fällen wurde die Katalysatorkonzentration auf 11 mol-% erhöht,

was jedoch nicht zur Verbesserung der Ergebnisse führte. Um die Metatheseaktivität in der Lösung nachzuweisen, wurde ein Testversuch mit **[Ru]**^{c} und Allyltrimethylsilan in Benzol bei 60°C durchgeführt. Im **^{1}H-NMR** des Rohproduktes konnte das Kreuzmetatheseprodukt nachgewiesen werden, was ein Indiz für katalytische Aktivität in der Lösung ist. Bei Verbindung **88** wurde mit **[Ru]**^{c} und Ethen in Benzol bei 60°C ein sehr instabiles Produkt quantitativ gebildet, welches in 50 % Ausbeute isoliert werden konnte. Dem **^{1}H-NMR** nach handelt es sich bei der Substanz um den Enolether **108**, bei dem die terminale allylische Doppelbindung zur thermodynamisch stabileren höher substituierten Doppelbindung isomerisiert[51] ist (siehe Kapitel 1.3.2). Ein **^{13}C-NMR**-Spektrum konnte nicht erhalten werden.



Schema 41: Versuch der Ringumlagerungsmetathesen von **85** *und* **88**.

Eine Umsetzung zum gewünschten Ringumlagerungsprodukt konnte unter den Versuchsbedingungen nicht erreicht werden. Bei dem Allylether **85** könnte wiederum die Abschirmung der β-Seite des Steroids der Grund für das Ausbleiben einer Metathese sein (Abbildung 5, Seite 30). Bei dem α-Allylether **88** könnten thermodynamische Gründe vorliegen, die eine Reaktion im gewünschten Sinne verhindern. Semiempirische Rechnungen, die zur Ringumlagerungsmetathese von Allyloxycyclohex-2-en (Beispiel für ein unsubstituiertes System dieser Art) vorgenommen wurden, zeigen, dass die

Reaktion thermodynamisch ungünstig ist und Ringumlagerungsmetathesen dieses Systems mit **[Mo]** und **[Ru]** ergaben schlechte Ausbeuten.[54c]

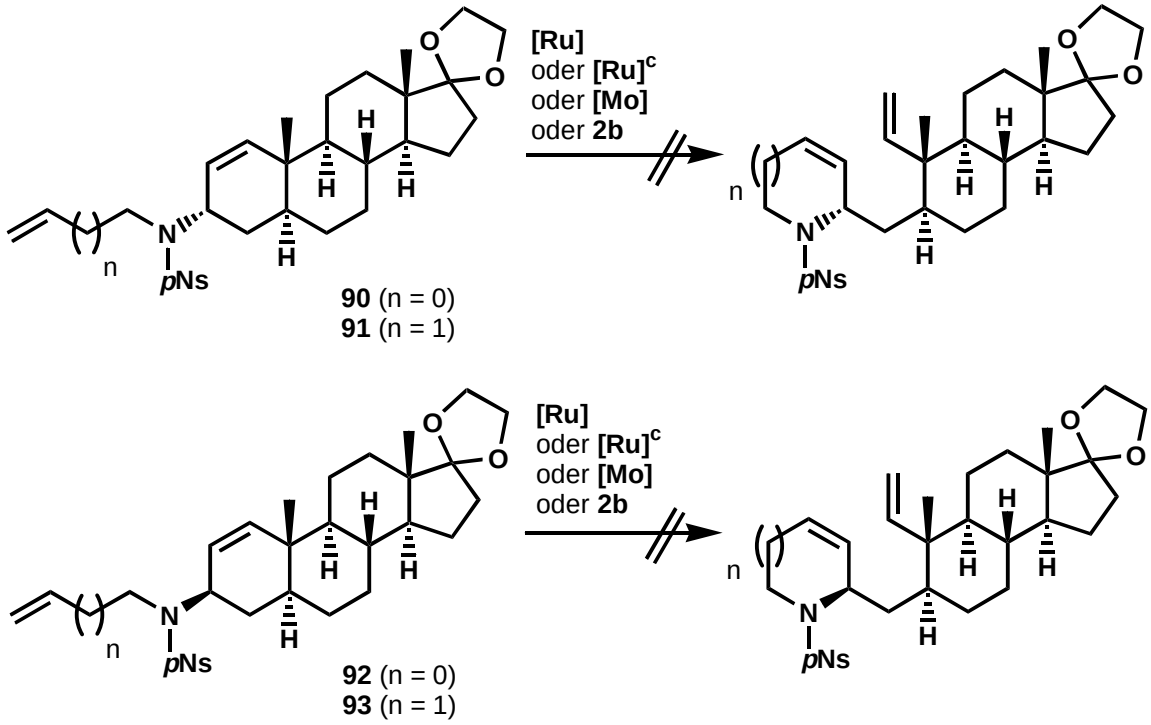
Katalysator [mol-%]	**Lösungsmittel [c in mol/l]**	**Zusatz**	**Temperatur**
[Ru] (11)	CH_2Cl_2 (0.0043)	Diallylether	RT
[Ru] (5.6)	Benzol (0.021)	Ethen	RT
[Ru][c] (11)	CH_2Cl_2 (0.0043)	Diallylether	50°C
[Ru] (5.5)	Benzol (0.021)	Ethen	60°C
[Ru][c] (5.5)	Benzol (0.021)	AllylTMS	60°C
2b (6.2)	Benzol (0.021)	Ethen	RT

Tabelle 6: Versuchsbedingungen zur Umsetzung von **85**.[50]

Katalysator [mol-%]	**Lösungsmittel [c in mol/l]**	**Zusatz**	**Temperatur**
[Ru] (5.6)	CH_2Cl_2 (0.021)	Diallylether	RT
[Ru][c] (5.5)	Benzol (0.021)	Ethen	60°C
[Ru][c] (5.5)	CH_2Cl_2 (0.021)	Diallylether	60°C
[Ru][c] (5.5)	CH_2Cl_2 (0.021)	AllylTMS	60°C
[Ru][c] (5.5)	Benzol (0.021)	Diallylether	90°C
2b (6.2)	Benzol (0.021)	Ethen	RT

Tabelle 7: Versuchte Bedingungen zur Umsetzung von **88**.[50]

Die Versuche zur Ringumlagerung der aus den entsprechenden Alkoholen dargestellten Mitsunobuprodukte **90**, **91**, **92** und **93**, wurden mit den Grubbskatalysatoren **[Ru]**, **[Ru]**[c], dem Schrock-Katalysator **[Mo]** und dem racemischen Schrock-Hoveyda-Katalysator **2b** durchgeführt (Schema 42, Tabellen 8 und 9).



Schema 42: Versuch der Ringumlagerungsmetathesen von **90**, **91**, **92** *und* **93**.

Als Lösungsmittel kam mit Ausnahme des bei **[Ru]** verwendeten CH_2Cl_2, Benzol in geschlossenen Druckgefäßen zur Anwendung. Die Grubbs-Katalysatoren **[Ru]** und **[Ru]**^{c} wurden bei 55°C bzw. 60°C die Molybdänkatalysatoren **[Mo]** und **2b** bei Raumtemperatur angewendet. Zur Aktivierung der Katalysatoren wurde bis auf die Versuche mit **[Ru]**, wo die Reaktionslösung mit Ethen gesättigt wurde, Diallylether verwendet. In der Literatur ist in vielen Beispielen von der Verwendung von $Ti(O^iPr)_4$ als Additiv[68] in Metathesereaktionen berichtet worden. Die Ausbeuten der betreffenden Reaktionen konnten immer dann verbessert werden, wenn sich in der Umgebung der endständigen Doppelbindung eine Sauerstoffunktionalität befindet, so dass sich ein 5-Ring- oder 6-Ring-Chelat während der Reaktion ausbilden kann. Dies ist bei dem nosylgschützten Amin **90** der Fall, da mit einem Sauerstoff der Nosylgruppe ein 6-Ring-Chelat gebildet werden kann (Abbildung 6). Daher wurde in einem der Versuche zur Umsetzung von **90,** $Ti(O^iPr)_4$ in Verbindung mit 5.1 mol-% **[Ru]** in CH_2Cl_2 (0.018 mmol/ml) bei 50 °C unter Zusatz von Ethen im Druckgefäß eingesetzt.

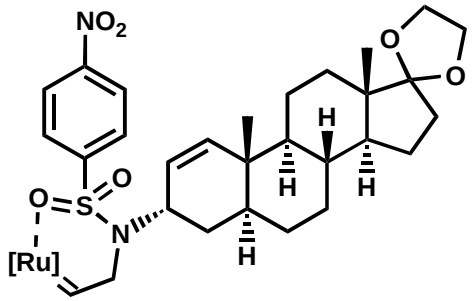


Abbildung 6: Mögliche Chelatbildung bei der Umsetzung von **90**.

Es wurde in keinem der Fälle eine Produktbildung beobachtet. Bei den β-Nosylamiden **92** und **93** könnte die β-ständige Methylgruppe an C-10 aus sterischen Gründen eine Metathese verhindert haben (Abbildung 5, Seite 30). Im Falle der α-Amide **90** und **91** fehlt diese Hinderung. Semiempirische Rechnungen (PM3), die im Rahmen dieser Arbeit angefertigt wurden, belegen, dass die Reaktionen im unsubstituierten Fall eine negative Reaktionsenthalpie besitzen. Weiterhin wurden mit Cyclohexenderivaten Ringumlagerungsmetathesen zu Dihydropyrrolen und Dehydropyranen mit guten Ausbeuten durchgeführt.[54a+b] Vermutlich verhindert das im Vergleich zu den Beispielsystemen relativ starre Steroidgerüst eine Reaktion. Es wäre zum Beispiel denkbar, dass die Systeme eine gewisse Konformation, die zu einer Reaktion nötig wäre, nicht einnehmen können.

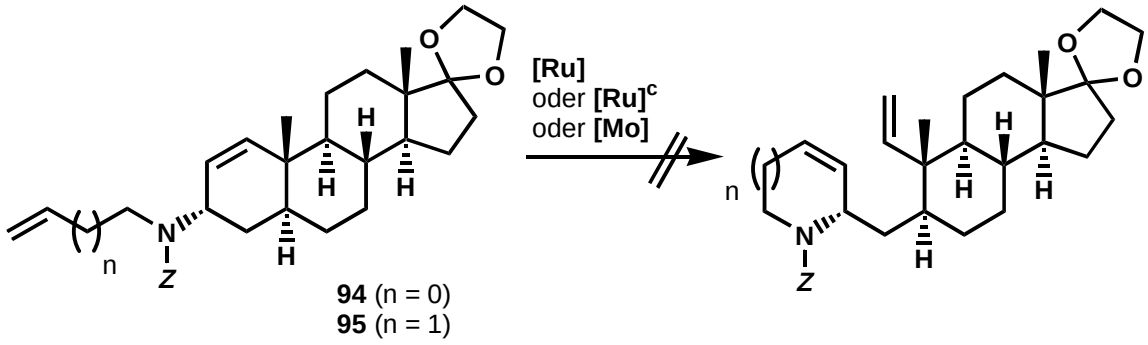
Katalysator [mol-%]	**Lösungsmittel [c in mol/l]**	**Zusatz**	**Temperatur**
[Ru] (5.1)	CH_2Cl_2 (0.012)	Ethen	55°C
[Ru][c] (4.9)	Benzol (0.012)	Diallylether	60°C
[Mo] (5.4)	Benzol (0.012)	Diallylether	RT
2b (5.5)	Benzol (0.012)	Diallylether	RT

Tabelle 8: Versuchsbedingungen zur Umsetzung von **90** *und* **92**.[50]

Katalysator [mol-%]		**Lösungsmittel [c in mol/l]**		**Zusatz**	**Temperatur**
[Ru]	(5.2)	CH_2Cl_2	(0.012)	Ethen	55°C
[Ru][c]	(5.0)	Benzol	(0.012)	Diallylether	60°C
[Mo]	(5.6)	Benzol	(0.012)	Diallylether	RT
2b	(5.7)	Benzol	(0.012)	Diallylether	RT

Tabelle 9: Versuchsbedingungen zur Umsetzung von **91** *und* **93**.[50]

Bei den Metatheseversuchen mit den Cbz-geschützten Aminen **94** und **95** fanden jeweils ca. 5-7 mol-% **[Ru]**, **[Ru]**[c] oder **[Mo]** Verwendung (Schema 43).



Schema 43: Versuch der Ringumlagerungsmetathesen von **94** *und* **95**.

Als Lösungsmittel wurde bei den Grubbskatalysatoren CH_2Cl_2 verwendet, beim Molybdänkatalysator kam Benzol zum Einsatz. Zum Aktivieren der Katalysatoren wurde Diallylether verwendet und die Reaktionen wurden bei 60°C in geschlossenen Druckgefäßen durchgeführt (Tabellen 10 und 11). In keinem der Versuche wurde ein Produkt erhalten und das Edukt lag unverändert vor.

Katalysator [mol-%]	**Lösungsmittel [c in mol/l]**	**Zusatz**	**Temperatur**
[Ru] (5.3)	CH_2Cl_2 (0.02)	Diallylether	60°C
[Ru]^c (5.9)	CH_2Cl_2 (0.02)	Diallylether	60°C
[Mo] (6.5)	Benzol (0.02)	Diallylether	60°C

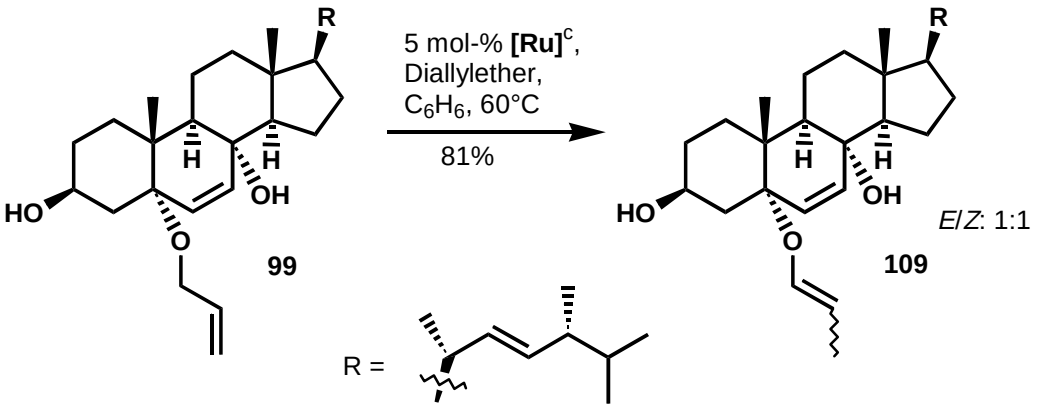
Tabelle 10: Versuchsbedingungen zur Umsetzung von **94**.[50]

Katalysator [mol-%]	**Lösungsmittel [c in mol/l]**	**Zusatz**	**Temperatur**
[Ru] (4.7)	CH_2Cl_2 (0.019)	Diallylether	60°C
[Ru]^c (4.6)	CH_2Cl_2 (0.019)	Diallylether	60°C
[Mo] (6.8)	Benzol 0.019)	Diallylether	60°C

Tabelle 11: Versuchsbedingungen zur Umsetzung von **95**.[50]

2.4.3 Versuch der Ringumlagerungsmetathese des Ergosterinderivates

Verbindung **99** wurde mit den Grubbs Katalysatoren **[Ru]** und **[Ru]**^{c} unter verschiedenen Bedingungen in Druckgefäßen eingesetzt (Tabelle 12). Zur Aktivierung der Katalysatoren wurden Ethen oder Diallylether verwendet und Temperaturen oberhalb 40°C gewählt, da **[Ru]**^{c} seine Aktivität oft erst oberhalb dieser Temperatur entfaltet. Als Lösungsmittel kamen Benzol und CH_2Cl_2 zum Einsatz. Der Schrock´sche Molybdänkatalysator **[Mo]** wurde aufgrund seiner großen Empfindlichkeit gegen freie Hydroxylgruppen nicht eingesetzt. Mit dem Grubbs Katalysator der ersten Generation **[Ru]** konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Mit dem Grubbs Katalysator der zweiten Generation **[Ru]**^{c} erfolgte eine Isomerisierung[51] der allylischen Doppelbildung zum thermodynamisch stabileren Produkt (siehe Kapitel 1.3.2). Es entstand **109** in einem *E*/*Z* Verhältnis von 1:1 und in einer Ausbeute von 81 % (Schema 44).



Schema 44: Versuch der Ringumlagerungsmetathese von **99**.

Vermutlich ist die Umgebung der Doppelbindung an C-6 durch die beiden Sauerstofffunktionalitäten auf der Unterseite sterisch zu stark abgeschirmt, während die Oberseite durch die β-ständigen Methylgruppen abgeschirmt wird (Abbildung 7).

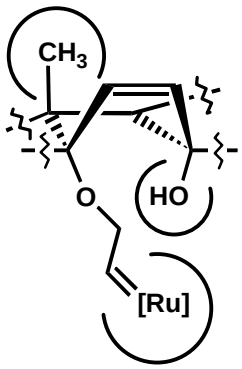


Abbildung 7: Abschirmende Gruppen bei der Metathesereaktion von **99**.

Weiterhin könnte es möglich sein, dass die freie Hydroxygruppe an C-8 den Katalysator unter Ausbildung eines Chelates komplexiert und so verhindert, dass die Doppelbindung angegriffen werden kann. Daher wurde versucht, Verbindung **99** in einem Testversuch an der Hydroxygruppe an C-8 zu methylieren, was jedoch nach dem **^{1}H-NMR**-Spektrum lediglich in der Methylierung der sekundären Hydroxygruppe an C-3 resultierte.

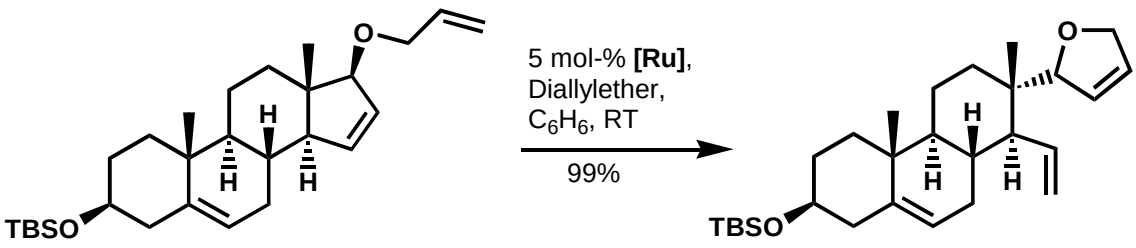
Katalysator [mol-%]		**Lösungsmittel [c in mol/l]**		**Zusatz**	**Temperatur**
[Ru]	(6.6)	CH_2Cl_2	(0.018)	Diallylether	50°C
[Ru][c]	(5.0)	Benzol	(0.021)	Diallylether	60°C
[Ru][c]	(5.0)	Benzol	(0.012)	Ethen	60°C
[Ru][c]	(5.0)	CH_2Cl_2	(0.012)	Ethen	60°C

Tabelle 12: Versuchsbedingungen zur Umsetzung von **99**.[50]

2.4.4 Metatheseversuche der Dehydroepiandrosteronderivate

2.4.4.1 Versuche zu En-En- und En-In-Ringumlagerungsmetathesen

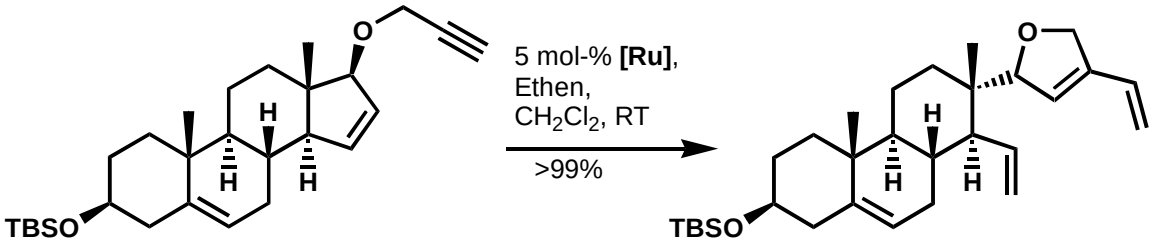
Der Allylether **104** reagierte mit 5 mol-% **[Ru]** unter Verwendung von Diallylether in Benzol bei RT mit 99% Ausbeute zu **110** (Schema 45).



104 **110**

Schema 45: Synthese von **110** *durch Ringumlagerungsmetathese von* **104**.

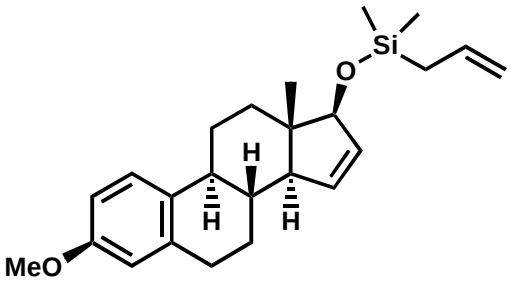
Der Propargylether **105** wurde in einer En-In-Metathese mit Ethylen bei RT zu **111** umgesetzt (Schema 46). Es wurden dabei 5 mol-% **[Ru]** in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel verwendet. Das Produkt wurde mit über 99% Ausbeute erhalten.



105 **111**

Schema 46: Darstellung von **111** *durch En-In-Metathese von* **105**.

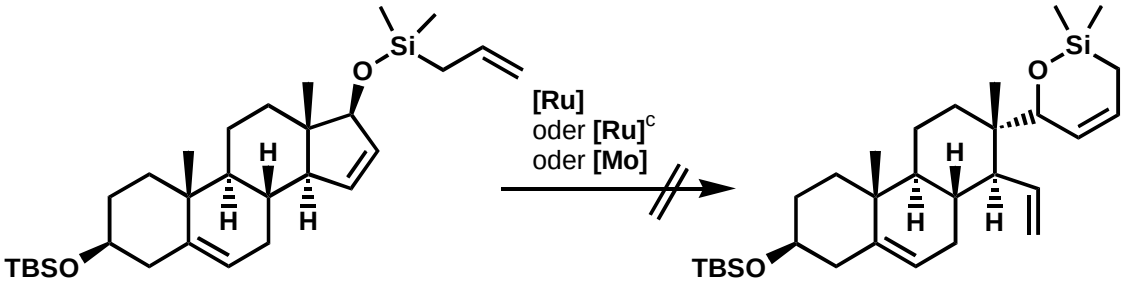
Lediglich der Silylether **107** konnte weder mit **[Ru]**[c] noch mit **[Mo]** umgesetzt werden (Schema 47 und Tabelle 13), obwohl die Umsetzung des analogen Östronderivates bekannt ist (Abbildung 8).[67]



112

Abbildung 8: Das von A.Rückert umgesetzte Östronderivat **112**.

Eventuell spielt hierbei wieder die Reaktionsenthalpie der Reaktion eine Rolle, da die Kohlenstoffgerüste der beiden Verbindungen unterschiedlich gespannt sind.



107

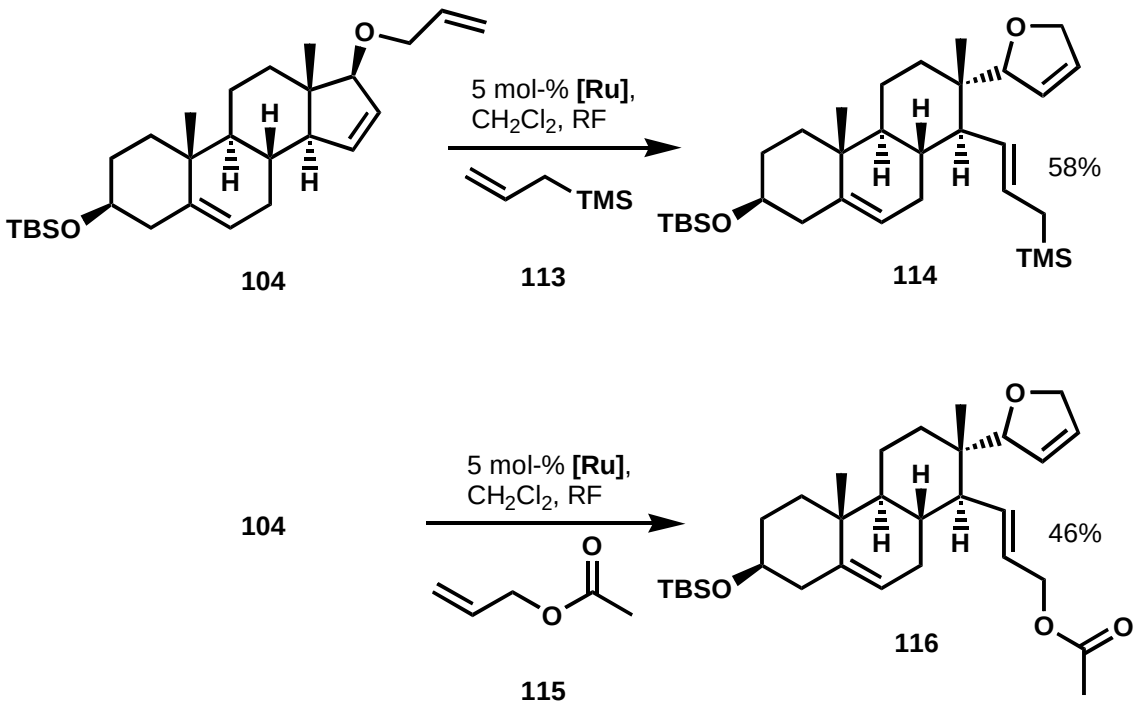
Schema 47: Versuch der Umsetzung von **107**.

Katalysator [mol-%]		**Lösungsmittel [c in mol/l]**		**Zusatz**	**Temperatur**
[Ru]	(5.3)	CH_2Cl_2	(0.020)	Diallylether	60°C
[Ru][c]	(5.9)	CH_2Cl_2	(0.020)	Diallylether	60°C
[Ru][c]	(14.7)	Benzol	(0.020)	Diallylether	60°C
[Mo]	(13.1)	Benzol	(0.008)	Ethen	50°C
[Mo]	(16.3)	Benzol	(0.020)	Diallylether	50°C
2b	(13.2)	Benzol	(0.008)	Ethen	50°C

Tabelle 13: Versuchsbedingungen zu Umsetzung von **107**.[50]

2.4.4.2 Ringumlagerungs-Kreuzmetathesen

Abschließend wurde noch die Umsetzung von Verbindung **104** mit Allyltrimethlsilan **113** und Allylacetat **115** in einer Sequenz aus Ringumlagerungs- und direkt anschließender Kreuzmetathese durchgeführt (Schema 48). Der Allylether **104** wurde dazu jeweils mit 5 mol-% **[Ru]** in CH_2Cl_2 unter Rückfluss mit den beiden Kupplungspartnern **113** und **115** umgesetzt, wobei die Produkte **114** und **116** mit 58% bzw. 46% erhalten wurden. Als Nebenprodukt wurde bei der Umsetzung von **104** mit Allyltrimethylsilan **113** das Homodimer von **110** (entsprechend 27% Edukt) gefunden. Bei der Umsetzung von **104** mit Allylacetat konnte als Nebenprodukt Verbindung **110** (entsprechend 20% Edukt) isoliert werden. Zusätzlich wurden bei beiden Umsetzungen jeweils die Homodimeren von **113** und **115** isoliert. Vermutlich ist die hohe Tendenz der Kupplungspartner (**113** und **115)** zu dimerisieren der Grund, der eine höhere Ausbeute bei der Reaktion verhinderte.



Schema 48: Ringumlagerungs-Kreuzmetathesen ausgehend von **104**.

2.5 Zusammenfassung

Ausgehend von dem Cholestan **64** wurden der β-Allylether **74** und die beiden nosylgeschützten α-Amine **77** und **78** dargestellt. Die mit den Katalysatoren **[Ru]** und **[Ru]**[c] versuchten Ringumlagerungsmetathesen mit **74**, **77** und **78** führten lediglich bei **74** teilweise zur Isomerisierung der endständigen Doppelbindung der Allylseitenkette, während bei **77** und **78** keine Reaktionen beobachtet werden konnten. Beim β-Allylether **74** könnte die β-ständige Methylgruppe die Molekülоberseite sterisch abschirmen und so eine Reaktion verhindern.

Die Umsetzungen der Epiandrosteronderivate führten analog zur Synthese des β-Allylethers **85** zu den nosylgeschützten α-Aminen **90** und **91**. Durch eine Inversion des Stereozentrums des β-Alkohols **84** mittels Mitsunobureaktion, wurden auch die diastereomeren β-Amine **92** und **93** und der α-Allylether **88** synthetisch zugänglich gemacht. Darüber hinaus wurden aus den nosylschützten α-Aminen **90** und **91** durch Umschützen die entsprechenden Cbz-geschützten Verbindungen **94** und **95** dargestellt, um den Einfluss der Schutzgruppe auf die Ringumlagerungsmetathesen zu untersuchen

(der sich bei früheren Untersuchungen oft gezeigt hatte). Die versuchten Ringumlagerungsmetathesen führten bei den Allylethern **85** und **88** zu einer Isomerisierung der allylischen Doppelbindung, wie sie auch schon bei den Cholestanderivaten beobachtet worden war. Bei den geschützten Allyl- und Butenyl-Aminen **90**, **91**, **92**, **93**, **94** und **95** wurde keine Reaktion beobachtet. Die Inertheit der β-Amine und β-Allylether bezüglich der versuchten Metathesereaktionen könnte in der β-ständige Methylgruppe begründet sein, welche die Molekülоberseite sterisch abschirmt. Ein solcher sterischer Hinderungsgrund ist im Fall der α-Allylether und der α-Amine nicht zu erkennen. Der Angriff sollte in diesem Fall von der relativ ungehinderten Unterseite erfolgen, eine Ringumlagerungsmetathese konnte dennoch nicht nachgewiesen werden. Vermutlich ist es die konformativ unflexible Natur des Steroidgerüstes, die eine Reaktion unter Öffnung des A-Rings verhindert. Ob künftige Katalysatorgenerationen diese synthetische Herausforderung zu lösen vermögen, bleibt abzuwarten.

Das Diol **98** konnte ausgehend von Ergosterin **65** in guten Ausbeuten dargestellt werden. Die Versuche **98** zu allylieren resultierten nach Entschützen lediglich im monoallylierten Produkt **99**, was auf eine sterisch anspruchsvolle Situation auf der α-Seite des B-Ringes hinweist. Die anschließend mit den Katalysatoren **[Ru]** und **[Ru]**^{c} versuchten Ringumlagerungsmetathesen führten lediglich zur Isomerisierung der terminalen Doppelbindung der Allylseitenkette, was vermutlich an der sterisch zu anspruchsvollen Umgebung der relevanten Doppelbindung liegt.

Mit der Synthese des Alkohols **103** konnte ausgehend von Dehydroepiandrosteron eine geeignete Ausgangsverbindung zur Synthese der Metathesevorläufer dargestellt werden. Die anschließenden Umsetzungen von **103** mit Allyl- bzw. Propargylbromid lieferten die Metathesevorläufer **104** und **105**, die Umsetzung mit dem Chlorsilan **106** führte zum Silylether **107**. Die Ringumlagerungsmetathese mit dem Allylether **104** lieferte in sehr guten Ausbeuten das Dihydrofuran **110**, während die En-In-Metathese des Propargylethers **105** mit Ethen in sehr guten Ausbeuten einen Zugang zu **111** eröffnete. Die Ringumlagerungsmetathese des Silylethers **107** führte unter den Versuchsbedingungen zu keiner Umsetzung (obwohl die Umsetzung des analogen Östronderivates bekannt ist). Das Grundgerüst der Steroide scheint einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität zu haben, wobei auch thermodynamische Gesichtspunkte eine Rolle spielen dürften. Durch Ringumlagerungsmetathese und direkt

folgender Kreuzmetathese konnten Verbindungen **114** und **116** durch Umsetzungen des Allylethers **104** mit Allylsilan **113** bzw. Allylacetat **115** erhalten werden. Die generelle Tendenz zur Homodimerenbildung bei Kreuzmetathesen zwischen elektronenreichen Kupplungspartnern, scheint bei diesen Reaktionssequenzen bessere Ausbeuten zu verhindern.

III Experimenteller Teil

1 Allgemeines

1.1 Analysengeräte

^{1}H-NMR Spektren wurden mit den Spektrometern AC 200 und DRX 500 der Firma *Bruker* bei 200 MHz bzw. 500 MHz aufgenommen. Das verwendete Lösungsmittel ist jeweils vermerkt. Die chemischen Verschiebungen sind in dimensionslosen δ-Werten (ppm) gegen Tetramethylsilan (TMS) als externen Standard angegeben. Die Anzahl der Protonen wurde durch Integration der Signale bestimmt. Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br = breit.

^{13}C-NMR Spektren wurden mit den Spektrometern AC 200 und DRX 500 der Firma *Bruker* bei 50 MHz bzw. 125 MHz aufgenommen. Das verwendete Lösungsmittel ist jeweils vermerkt. Die chemischen Verschiebungen sind dimensionslosen δ-Werten (ppm) gegen Tetramethylsilan (TMS) als externen Standard angegeben. Die Anzahl der direkt gebundenen Protonen wurde aus den DEPT-Spektren ermittelt.

GC-MS Spektren wurden mit einem GC HP 5890 II mit nachgeschaltetem massenselektivem Detektor MSD HP 5971 A der Firma *Hewlett-Packard* mit Helium als Trägergas gemessen. Die Injektionstemperatur betrug 250 °C, die Detektortemperatur 280 °C. Als GC-Säule wurde eine Glaskapillarsäule HP-1 (25 m, ID 0.25 mm, Filmdicke 0.33 mm) der Firma *Hewlett-Packard* verwendet

IR-Spektren wurden mit einem *Perkin-Elmer* Spektrometer 881 als ATR (Attenuated Total Reflactance) gemessen. Die Banden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Die Bandenintensitäten sind wie folgt abgekürzt: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breite Bande.

MS- und **HRMS**-Spektren wurden auf einem *Finnigan* MAT 95 SQ oder *Varian* MAT 711 aufgenommen. Die Proben wurden über einen Direkteinlass gemessen und bei

einem Ionisierungspotential von 70 eV durch Elektronenstoß ionisiert. Die Verdampfungstemperatur wurde jeweils angegeben. Die relativen Signalintensitäten sind als Prozentwerte in runden Klammern, die Hauptfragmente in eckigen Klammern vermerkt.

Schmelzpunkte wurden mit einem *Leica* Galen Heiztischmikroskop mit einer Steuereinheit von *Wagner-Munz* bestimmt. Die Werte sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen wurden mit einem Elementar Vario El der Firma *Analytik Jena* durchgeführt.

Drehwerte wurden mit einem *Perkin-Elmer* Polarimeter 341 bei Raumtemperatur und mit einer Wellenlänge von 589 nm (Natrium-D-Linie) gemessen. Das Lösungsmittel ist vermerkt, die Konzentration ist in g/100 ml angegeben.

1.2 Apparaturen

Metathesen wurden in einer Inertgasbox MB 120 GB der Firma *MBraun* unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

1.3 Lösungsmittel und Chemikalien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden entweder in p. a.- oder absolut-Qualität bezogen oder folgendermaßen getrocknet: THF und Diethylether über Natrium/Benzophenon, Methanol und Ethanol über Magnesium, Dichlormethan über Calciumhydrid. Die Lösungmittel Benzol, Toluol, DMSO und DMF wurden absolut bezogen und über Molsieb 4Å gelagert.

1.4 Chromatographie

Dünnschichtchromatogramme wurden auf Aluminium-DC-Folien mit Fluoreszensindikator 254 der Firma *Merck* (Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 0.2 mm) entwickelt. Zur Detektion wurden UV-Licht der Wellenlänge 254 nm oder

Sprühregenzien (Kaliumpermanganat-Lösung in Wasser, Molybdatophosphorsäure in Essigsäure) verwendet.

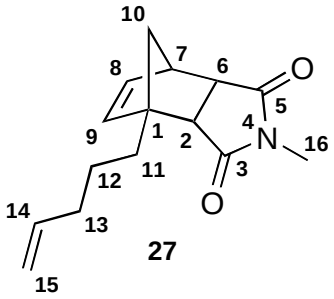
Präparative Dünnschichtchromatogramme wurden an Silica-Rapid-Platten (F254, 20 × 20 cm, 60 A) der Firma *ICN Biomedicals* durchgeführt.

Säulenchromatographien wurden mit Flash-Kieselgel der Firma *Merck* (Korngröße 0.040-0.063 mm) bei 0.2-.7 bar Überdruck durchgeführt.

2 Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten

2.1 Versuchsvorschriften zu Kapitel 1.2.1

***endo*-4-Methyl-1-pent-4-enyl-4-aza-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3,5-dion (36)/ *endo*-4-Methyl-8-pent-4-enyl-4-aza-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3,5-dion (38)**



500 mg (4,46 mmol) N-Methylmaleinimid **35** wurden in 3.5 ml CH_2Cl_2 gelöst. Danach wurden innerhalb von 10 min 300 mg (2,24 mmol) 4-Pentenylcyclopentadien (**33+34**, n = 1**)** in 2 ml CH_2Cl_2 bei RT unter Rühren dazugetropft. Anschließend wurde die Lösung 12 h gerührt, die Lösung vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTB 3:1), wobei zwei Fraktionen erhalten wurden. Ausbeute: **36**: 196 mg (36%), **38**: 290 mg (53%), schwach gelbe Öle.

R_f = 0.15 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.06 (dd, *J* = 5 Hz, *J* = 2 Hz, 1H, H-8), 5.92 (d, *J* = 5 Hz, 1H, H-9), 5.90-5.72 (m, 1H, H-14), 5.10-4.92 (m, 2H, H-15), 3.38-3.28 (m, 2H, H-7, H-2 oder H-6), 2.98 (d, *J* = 7 Hz, 1H, H-2 oder H-6), 2.82 (s, 3H, H-16), 2.24-2.06 (m, 3H, H-13 und H10), 1.94-1.74 (m, 1H, H-10), 1.73-1.64 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 1.60-1.38 (m, 3H, H10 und H-12).

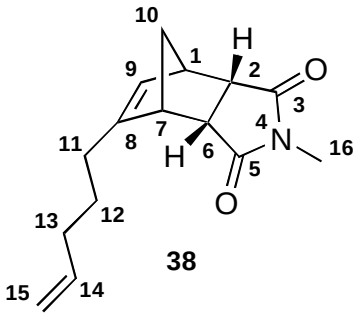
^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 177.80 (C=O), 177.58 (C=O), 138.46 (olef. CH), 137.96 (olef. CH), 134.29 (olef. CH), 114.72 (olef. CH_2), 58.55 (C_q, C-1), 54.91 (CH_2, C-10), 49.01 (CH), 47.81 (CH), 44.68 (CH), 34.12 (CH_2, C-13), 31.10 (CH_2, C-11), 25.48 (CH_2, C-12), 24.12 (CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3452 (br), 3073 (br), 2977 (br), 2933 (m), 2862 (w), 1771 (m), 1697 (vs), 1641 (w), 1431 (m), 1378 (m), 1346 (w), 1275 (m), 1200 (w), 1133 (m), 1078 (w), 996
(w), 970 (m), 911 (m), 875 (w), 857 (w), 809 (w), 795 (w), 751 (w), 728 (m).

MS (50 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 245 (7) [M^+], 203 (16), 134 (71), 133 (17), 119 (23), 113 (22), 112 (60), 106 (13), 105 (21), 93 (21), 92 (100), 91 (62), 80 (93), 79 (66), 78 (15), 77 (48).

HR-MS ($C_{15}H_{19}O_2N$, M^+): ber. 245.1416, gef. 245.1416.

CHN-Analyse ($C_{15}H_{19}O_2N$): **ber.** C 73.44, H 7.81, N 5.71
gef. C 72.98, H 7.97, N 5.89



R_f = 0.094 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.88-5.64 (m, 1H, H-14), 5.60 (s, 1H, H-9), 5.04-4.90 (m, 2H, H-15), 3.36-3.14 (m, 4H, H-7, H-2, H-6 und H-1), 2.82 (s, 3H, H-16), 2.08-1.88 (m, 4H, H-11 und H-13), 1.78-1.70 (d, J = 9 Hz, 1H, H-10), 1.66-1.24 (m, 3H, H-10 und H-12).

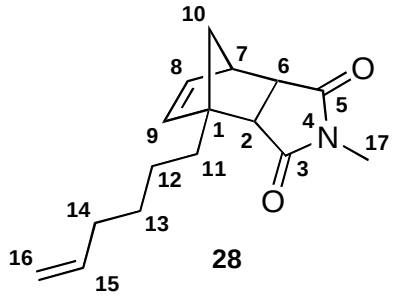
^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 178.08 (C=O), 177.52 (C=O), 149.83 (olef. C_q), 138.22 (olef. CH, C-14), 124.83 (olef. CH, C-9), 114.68 (olef. CH_2), 52.06 (CH_2, C-10), 48.09 (CH), 47.23 (CH), 45.92 (CH), 45.07 (CH), 33.17 (CH_2, C-13), 29.68 (CH_2, C-11), 26.26 (CH_2, C-12), 24.14 (CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3454 (br), 3074 (br), 2977 (m), 2932 (m), 2868 (m), 2480 (w), 1773 (m), 1695 (vs), 1640 (m), 1618, (w), 1454 (m), 1429 (s), 1378 (s), 1339 (m), 1310 (m), 1289 (m), 1274 (s), 1254 (m), 1226 (w), 1130 (s), 1049 (w), 993 (m), 971 (s), 943 (m), 910 (m), 881 (m), 861 (m), 828 (w), 806 (w), 791 (m), 757 (w), 729 (m).

MS (50 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 245 (10) [M+], 204 (8), 203 (28), 202 (5), 134 (24), 133 (15), 119 (18), 113 (44), 112 (61), 105 (17), 93 (32), 92 (47), 91 (40), 80 (100), 79 (39), 78 (13), 77 (32).

HR-MS ($C_{15}H_{19}O_2N$, M^+): ber. 245.1416, gef. 245.1417.

***endo*-1-Hex-5-enyl-4-methyl-4-aza-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3,5-dion (37)/ *endo*-8-Hex-5-enyl-4-methyl -4-aza-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3,5-dion (390)**



28

350 mg (3,15 mmol) N-Methylmaleinimid **35** wurden in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst. Danach wurden innerhalb von 10 min 236 mg (1.60 mmol) 5-Hexenylcyclopentadien (**33**+**34**, n = 2) in 2 ml CH_2Cl_2 bei RT unter Rühren dazugetropft. Anschließend wurde die Lösung 12 h gerührt, die Lösung vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTB 3:1), wobei zwei Fraktionen erhalten wurden. Ausbeute: **37**:160 mg (39%), **39**:187 mg (45%), schwach gelber Feststoff bzw. gelbliches Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.16 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.06 (dd, *J* = 5 Hz, *J* = 2 Hz, 1H, H-8), 5.92 (d, *J* = 5 Hz, 1H, H-9), 5.89-5.70 (m, 1H, H-15), 5.06-4.90 (m, 2H, H-15), 3.38-3.24 (m, 2H, H-7, H-2 oder H-6), 2.98 (d, *J* = 7 Hz, 1H, H-2 oder H-6), 2.82 (s, 3H, H-17), 2.24-2.00 (m, 3H, H-14), 1.96-1.74 (m, 1H), 1.72-1.64 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 1.60-1.30 (m, 5H).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 177.85 (C=O), 177.64 (C=O), 138.77 (olef. CH), 138.10 (olef. CH), 134.25 (olef. CH), 114.47 (olef. CH_2), 58.67 (C_q, C-1), 54.93 (CH_2, C-10), 49.02 (CH), 47.85 (CH), 44.71 (CH), 33.63 (CH_2, C-14), 31.42 (CH_2, C-11), 29.32 (CH_2, C-12), 25.57 (CH_2, C-13), 24.14 (CH_3).

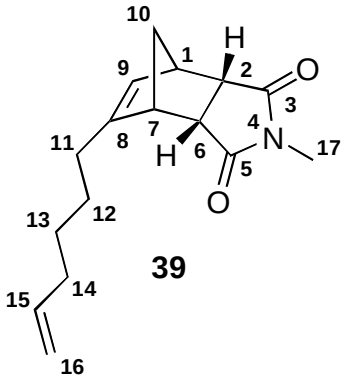
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3453 (br), 3074 (br), 2974 (br), 2930 (s), 2858 (m), 1771 (m), 1696 (vs), 1640 (m), 1430 (s), 1378 (s), 1345 (m), 1275 (s), 1200 (w), 1158 (w), 1132 (s), 1078 (w), 988 (m), 970 (s), 960 (m), 911 (m), 872 (w), 809 (w), 795 (m), 751 (m), 728 (s), 671 (w), 654 (m).

MS (60 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 259 (15) [M^+], 204 (8), 203 (12), 149 (10), 148 (100), 147 (20), 133 (14), 120 (10), 119 (24), 113 (22), 112 (56), 106 (25), 105 (26), 93 (34), 92 (23), 91 (29), 80 (41), 79 (33), 77 (17).

HR-MS ($C_{16}H_{21}O_2N$, M^+): ber. 259.1572, gef. 259.1577.

CHN-Analyse ($C_{16}H_{21}O_2N$): **ber.** C 74.09, H 8.17, N 5.40
gef. C 73.79, H 8.13, N 5.66

Smp.: 59°C.



R_f = 0.095 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.88-5.64 (m, 1H, H-15), 5.60 (s, 1H, H-9), 5.04-4.88 (m, 2H, H-16), 3.36-3.14 (m, 4H, H-7, H-2, H-6 und H-1), 2.82 (s, 3H, H-17), 2.14-1.86 (m, 4H, H-11 und H-14), 1.80-1.68 (d, *J* = 9 Hz, 1H, H-10), 1.68-1.18 (m, 5H, H-12 und H-13).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 178.15 (C=O), 177.57 (C=O), 150.05 (olef. C_q), 138.61 (olef. CH, C-15), 124.66 (olef. CH, C-9), 114.47 (olef. CH_2), 52.07 (CH_2, C-10), 48.15 (CH), 47.28 (CH), 45.95 (CH), 45.10 (CH), 33.45 (CH_2, C-14), 30.13 (CH_2, C-11), 28.40 (CH_2, C-12), 26.41 (CH_2, C-13), 24.17 (CH_3).

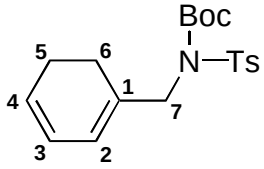
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3454 (br), 3074 (br), 2976 (m), 2930 (s), 2858 (m), 1774 (m), 1697 (vs), 1640 (m), 1618, (w), 1430 (s), 1379 (s), 1339 (w), 1289 (s), 1274 (s), 1254 (m), 1224 (w), 1131 (s), 1049 (w), 993 (w), 972 (s), 944 (w), 910 (m), 881 (w), 861 (w), 790 (m), 764 (w), 733 (w).

MS (60 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 259 (20) [M^+], 245 (8), 217 (10), 204 (14), 203 (16), 192 (3), 148 (29), 147 (46), 133 (13), 119 (23), 113 (71), 112 (76), 106 (27), 105 (27), 93 (66), 92 (26), 91 (31), 81 (20), 80 (100), 79 (43), 77 (11).

HR-MS ($C_{16}H_{21}O_2N$, M^+): ber. 259.1572, gef. 259.1577.

2.2 Versuchsvorschriften zu Kapitel 1.2.2

Cyclohexa-1-3-dien-1-ylmethyl-*N*-Boc-*N*-4-methyl-benzensulfonamid (46)



Zu einer Lösung von 300 mg (2.72 mmol) **44**, 786 mg (3.00 mmol) Triphenylphosphin und 816 mg (3.00 mmol) *N*-Boc-Toluensulfonamid **45** in 10 ml THF wurden bei RT und unter Inertgasatmosphäre 522 mg (3.00 mmol) DEAD über einen Zeitraum von 10 min unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wurde 12 h bei RT gerührt, vollständig eingeengt, in CH_2Cl_2 aufgenommen, über Kieselgel filtriert, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTB 3:1). Ausbeute: 771 mg (78%), farbloser Feststoff.

R_f = 0.57 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.81 (d, *J* = 8 Hz, 2H, arom. H), 7.29 (d, *J* = 8 Hz, 2H, arom. H), 5.95-5.70 (m, 3H, H-2, H-3 und H-4), 4,90-4.73 (m, 1H, H-7) 4.47 (s, 1H, H-7), 2.55-2.00 (m, 4H, H-5 und H-5), 2.43 (s, 3H, Ar-CH_3), 1.35 (s, 9H, $C(CH_3)_3$).

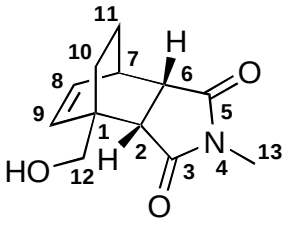
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 151.01 (C=O), 144.08 (arom. C_q), 137.12 (arom. C_q), 133.64 (olef. C_q, C-1), 129.08 (arom. C-H), 128.20 (arom. C-H), 125.36 (olef. CH, C-2), 123.96 (olef. CH, C-3), 120.96 (olef. CH, C-4), 84.13 (C_q, $C(CH_3)_3$), 51.24 (CH_2, C-7), 27.84 (CH_3, $C(CH_3)_3$), 23.83 (CH_2, C-6), 22.58 (CH_2, C-5), 21.58 (CH_3, Ar-CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3523 (br), 3299 (br), 3038 (w), 2980 (m), 2933 (m), 2874 (w), 2829 (w), 1729 (s), 1598 (m), 1496 (w), 1476 (w), 1456 (m), 1436 (m), 1426 (m), 1395 (m), 1367 (s), 1355 (s), 1289 (m), 1257 (m), 1248 (m), 1187 (m), 1170 (s), 1152 (vs), 1090 (s), 1072 (m), 1052 (m), 1019 (m), 991 (m), 970 (w), 930 (w), 916 (w), 881 (w), 846 (m), 814 (m), 769 (m), 721 (m), 670 (m), 651 (m).

MS (120 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 363 (<1) [M^+], 341 (<1), 320 (<1), 307 (9), 290 (<1), 262 (1), 241 (<1), 217 (1), 216 (5), 198 (4), 184 (1), 164 (4), 155 (9), 152 (100), 149 (2), 109 (2), 108 (14), 92 (12), 91 (36), 77 (4).

HR-MS ($C_{19}H_{25}O_4N_2S$, M^+): ber. 363.1504, gef. 363.1525.

endo-1-Hydroxymethyl-4-methyl-4-aza-tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-8-en-3,5-dion (47)



In einer Lösung von 1.510 g (13.71 mmol) **44** in 27 ml eines Lösungsmittelgemisches aus MTBE/Methanol (12.5/1) wurden 3.000 g (27.00 mmol) N-Methylmaleinimid **35** unter Rühren gelöst. Der Ansatz wurde 16 h bei RT gerührt, die Lösung vollständig eineengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 3:1-0:1). Ausbeute: 2.112 g (67%), farbloser Feststoff.

R_f = 0.05 (SiO_2, CH/MTBE 2:3)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.62 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 6 Hz, 1H, H-8), 6.10 (d, *J* = 8 Hz, 1H, H-9), 3.94 (s, 2H, H-12), 3.22-3.14 (m, 1H, H-7), 3.00-2.82 (m, 2H, H-2

und H-6), 2.90 (s, 3H, H-13), 1.74-1.40 (m, 3H, H-10 und H-11), 1.26-1.08 (m, 1H, H-10 odr H-11).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 179.42 (C=O), 178.60 (C=O), 132.49 (olef. C-H, C-8 oder C-9), 132.07 (olef. CH, C-8 oder C-9), 66.51 (CH_2, C-12), 46.42 (CH, C-2 oder C-6), 44.88 (CH, C-2 oder C-6), 41.89 (C_q, C-1), 32.34 (CH, C-7), 27.83 (CH_2, C-10 oder C-11), 24.79 (CH_2, C-2 oder C-6), 24.50 (CH_3, C-13).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3440 (br), 3042 (br), 2944 (m), 2869 (w), 1767 (w), 1677 (vs), 1433 (s), 1381 (s), 1309 (m), 1281 (s), 1219 (m), 1183 (w), 1160 (m), 1135 (s), 1074 (m), 1032 (s), 993 (m), 974 (s), 962 (m), 819 (w), 796 (s), 703 (s), 663 (m).

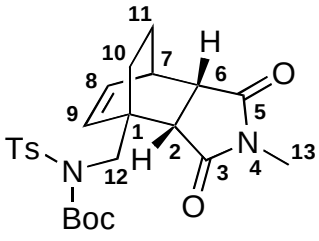
MS (100 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 222 (16) [MH^+], 220 (6), 205 (5), 204 (72), 176 (5), 164 (4), 134 (4), 119 (18), 112 (73), 107 (78), 103 (12), 95 (6), 91 (100), 89 (14), 81 (21), 79 (73), 77 (55).

HR-MS ($C_{12}H_{16}O_3N$, MH^+): ber. 222.1130, gef. 222.1131.

CHN-Analyse ($C_{12}H_{15}O_3N$): **ber.** C 65.13, H 6.84, N 6.33
gef. C 65.15, H 6.73, N 6.28

Smp.: 69 °C.

***endo*-4-Methyl-*N*-(4-methyl-3,5-dioxo-4-aza-tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-8-en-1-ylmethyl)-*N*-Boc-*N*-benzensulfonamid (48)**



Zu einer Lösung von 587 mg (1.24 mmol) **46** in 6 ml eines Lösungsmittelgemisches aus MTBE/Methanol (5/1) wurden 410 mg (3.69 mmol) N-Methylmaleinimid **35** gegeben und die Lösung 72 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung vollständig eineengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTB 2:3). Ausbeute: 227 mg (38%), farbloser Feststoff.

R_f = 0.33 (SiO_2, CH/MTBE 2:3)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.76 (d, *J* = 8 Hz, 2H, arom. H), 7.30 (d, *J* = 8 Hz, 2H, arom. H), 6.42 (d, *J* = 9 Hz, 1H, H-9), 6.16 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 6.5 Hz, 1H, H-8), 4.92 (d, *J* = 15 Hz, 1H, H-12), 4. 42 (d, *J* = 15 Hz, 1H, H-12), 3.10 (m, 1H, H-7), 2.80-2.94 (m, 2H, H-2 und H-6), 2.82 (s, 3H, H-13), 2.44 (s, 3H, Ar-CH_3), 1.74-1.16 (m, 4H, H-10 und H-11), 1.26 (s, 9H, $C(CH_3)_3$).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 178.59 (C=O), 177.70 (C=O), 151.67 (C=O, Boc), 144.22 (arom. C_q), 137.50 (arom. C_q), 134.67 (olef. CH, C-8 oder C-9), 131.99 (olef. CH, C-8 oder C-9), 129.27 (arom. CH), 127.68 (arom. CH), 84.60 (C_q, $C(CH_3)_3$), 51.80 (CH_2, C-12), 47.82 (CH, C-2 oder C-6), 45.03 (CH, C-2 oder C-6), 41.84 (C_q, C-1), 32.18 (CH, C-7), 27.68 (CH_3, $C(CH_3)_3$), 27.08 (CH_2, C-10 oder C-11), 24.78 (CH_2, C-10 oder C-11), 24.54 (CH_3, N-CH_3), 21.59 (CH_3, Ar-CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3048 (br), 2953 (m), 2934 (m), 2872 (w), 1771 (w), 1727 (s), 1697 (vs), 1598 (w), 1495 (w), 1436 (m), 1356 (s), 1284 (s), 1257 (m), 1186 (m), 1169 (s), 1154 (s), 1088 (m), 1042 (w), 1019 (w), 1010 (w), 989 (m), 979 (m), 955 (w), 883 (w), 847 (w), 815 (w), 800 (m), 786 (m), 733(w), 744(w), 718(w), 706(m), 682(m), 661 (m).

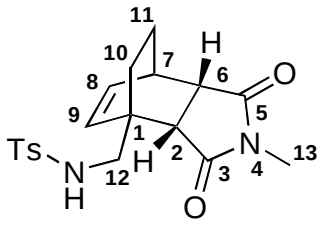
MS (145 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 475 (<1) [MH^+], 418 (6) [M^+-C_4H_8], 401 (4), 319 (9), 310 (4), 275 (2), 264 (6), 263 (38), 233 (4), 219 (100), 203 (4), 191 (26), 155 (20), 152 (18), 132 (3), 112 (10), 108 (28), 91 (53), 79 (6).

HR-MS ($C_{20}H_{22}O_6N_2S$, M^+-C_4H_8): ber. 418.1198, gef. 418.1199.

CHN-Analyse ($C_{24}H_{19}O_6N_2S$): **ber.** C 60.74, H 6.37, N 5.90
gef. C 61.08, H 6.49, N 5.89

Smp.: 175.5 °C.

***endo*-4-Methyl-*N*-(4-methyl-3,5-dioxo-4-aza-tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-8-en-1-ylmethyl)-benzensulfonamid (49)**



Zu einer Lösung von 212 mg (0.45 mmol) **48** in 4 ml CH_2Cl_2 wurde 1 ml Trifluoressigsäure unter starkem Rühren langsam zugetropft und die Lösung 1 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel vollständig an der Punpe abgezogen und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTB 1:1). Ausbeute: 155 mg (93%), farbloses Öl.

R_f = 0.10 (SiO_2, CH/MTBE 2:3)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.78 (d, *J* = 8 Hz, 2H, arom. H), 7.34 (d, *J* = 8 Hz, 2H, arom. H), 6.20 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 6.5 Hz, 1H, H-8), 5.88 (d, *J* = 9 Hz, 1H, H-9), 3.32 (s, 2H, H-12), 3.22-3.14 (m, 1H, H-7), 2.84 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 3 Hz, 1H, H-6), 2.86 (s, 3H, H-13), 2.82 (d, *J* = 8 Hz, 1H, H-6), 2.44 (s, 3H, Ar-CH_3), 1.84-1.12 (m, 4H, H-10 und H-11).

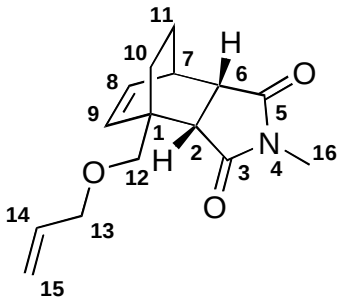
^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 178.71 (C=O), 178.29 (C=O), 143.38 (arom. C_q), 137.18 (arom. C_q), 132.83 (olef. CH, C-8 oder C-9), 132.51 (olef. CH, C-8 oder C-9), 129.81 (arom. CH), 126.97 (arom. CH), 48.25 (CH_2, C-12), 45.75 (CH, C-2 oder C-6), 45.08 (CH, C-2 oder C-6), 40.58 (C_q, C-1), 32.22 (CH, C-7), 29.26 (CH_2, C-10 oder C-11), 24.60 (CH_3, N-CH_3), 24.60 (CH_2, C-10 oder C-11), 21.53 (CH_3, Ar-CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3519 (br), 3276 (br), 3048 (br), 2950 (m), 2927 (m), 2871 (w), 1769 (m), 1691 (vs), 1598 (w), 1496 (w), 1436 (s), 1383 (s), 1330 (s), 1290 (s), 1221 (m), 1185 (m), 1160 (vs), 1091 (s), 1065 (m), 1019 (w), 998 (w), 979 (m), 965 (m), 906 (w), 863 (w), 816 (m), 800 (m), 762 (w), 707 (s), 664 (s).

MS (220 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 375 (2) [MH^+], 309 (1), 262 (4), 219 (100), 204 (2), 191 (38), 155 (25), 117 (4), 112 (7), 108 (92), 91 (80), 79 (17).

HR-MS ($C_{19}H_{23}O_4N_2S$, MH^+): ber. 375.1379, gef. 375.1372.

***endo*-1-Allyloxymethyl-2-en-4-methyl-4-aza-tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-8-en-3,5-dion (50)**



Zu einer Lösung von 157 mg (0.71 mmol) **47** und 257 mg (0,180 ml, 2.13 mmol) Allylbromid in 10 ml THF wurden bei RT und unter Inertgasatmosphäre 102 mg (2.13 mmol) 50%-ige Natriumhydridsuspension in Mineralöl unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wurde 16 h bei RT gerührt, mit 10 ml Wasser gequencht und drei mal mit MTBE ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen vollständig eingengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTB 2:3). Ausbeute: 133 mg (72%), farbloses Öl.

R_f = 0.45 (SiO_2, CH/MTBE 2:3)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.16 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 6 Hz, 1H, H-8), 6.06-5.88 (m, 1H, H-14), 5.88 (d, *J* = 8 Hz, 1H, H-9), 5.36-5.14 (m, 2H, H-15), 4.14-4.08 (m, 2H, H-13), 3.96 (d, *J* = 9 Hz, 1H, H-12), 3.80 (d, *J* = 9 Hz, 1H, H-12), 3.20-3.10 (m, 1H, H-7), 2.98-2.80 (m, 2H, H-2 und H-6), 2.86 (s, 3H, H-16), 1.74-1.62 (m, 2H, H-10 oder H-11), 1.34-1.46 (m, 2H, H-10 oder H-11).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 178.91 (C=O), 177.79 (C=O), 135.03 (olef. CH, C-14), 133.14 (olef. CH, C-8 oder C-9), 132.03 (olef. CH, C-8 oder C-9), 116.69 (olef. CH_2, C-15), 72.65 (CH, C-12 oder C-13), 72.42 (olef. CH, C-12 oder C-13), 44.83 (CH_2, C-2 oder C-6), 44.65 (CH_2, C-2 oder C-6), 41.15 (C_q, C-1), 32.57 (CH, C-7), 27.85 (CH_2, C-10 oder C-11), 24.89 (CH_2, C-10 oder C-11), 24.42 (CH_3, C-16).

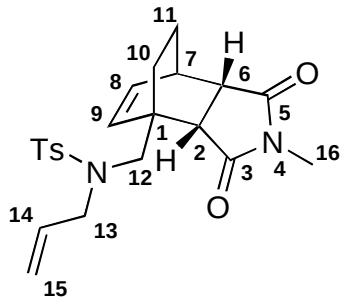
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3446 (br), 3079 (w), 3047 (w), 2948 (m), 2909 (w), 2870, (m), 1770 (m), 1694 (vs), 1465 (m), 1433 (s), 1382 (s), 1351 (w), 1310 (m), 1282 (s), 1221 (m), 1199 (w), 1173 (m), 1137 (s), 1089 (s), 1018 (m), 978 (s), 921 (m), 860 (w), 818 (w), 796 (s), 774 (w), 763 (w), 705 (s).

MS (100 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 262 (7) [MH^+], 250 (<1), 234 (1), 222 (1), 221 (1), 220 (100), 205 (2), 204 (15), 192 (8), 176 (2), 150 (4), 149 (30), 131 (2), 119 (21), 112 (85), 107 (53), 93 (14), 91 (78), 81 (19), 79 (61), 77 (59).

HR-MS ($C_{15}H_{20}O_3N$, MH^+): ber. 262.1443, gef. 262.1443.

CHN-Analyse ($C_{15}H_{19}O_3N$): **ber.** C 68.94, H 7.33, N 5.36
gef. C 68.80, H 6.97, N 5.56

***endo*-4-Methyl-*N*-(4-methyl-3,5-dioxo-4-aza-tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-8-en-1-ylmethyl)-*N*-allyl-*N*-benzensulfonamid (51)**



Zu einer Lösung von 121 mg (0.32 mmol) **49** in 2 ml abs. Aceton wurden 268 mg (1.94 mmol) Kaliumcarbonat, 0.1 ml (1.18 mmol) Allylbromid und eine Spatelspitze Tetrabutyl-ammoniumiodid gegeben. Anschließend wurde 16 h unter Stick-stoffatmosphäre bei 45°C gerührt, das Lösungsmittel vollständig an der Punpe abgezogen und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTB 2:3). Ausbeute: 121 mg (90%), farbloses Öl.

R_f = 0.37 (SiO_2, CH/MTBE 2:3)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.76 (d, *J* = 8 Hz, 2H, arom. H), 7.33 (d, *J* = 8 Hz, 2H, arom. H), 6.17 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 6 Hz, 1H, H-8), 6.07 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1H, H-9), 5.68-5.46 (m, 1H, H-14), 5.20-5.07 (m, 2H, H-15), 3.98 (d, *J* = 15 Hz, 1H, H-12), 3.96 (dd, *J* = 6 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1H, H-13), 3.73 (d, *J* = 15 Hz, 1H, H-12), 3.20-3.10 (m, 1H, H-7), 2.90-2.82 (m, 2H, H-2 und H-6), 2.86 (s, 3H, H-16), 2.44 (s, 3H, Ar-CH_3), 1.72-1.10 (m, 4H, H-10 und H-11).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 178.5 (C=O), 177.95 (C=O), 143.45 (arom. C_q), 136.53 (arom. C_q), 134.04 (olef. CH, C-14), 133.63 (olef. CH, C-8 oder C-9), 132.23 (olef. CH, C-8 oder C-9), 129.74 (arom. CH), 127.51 (arom. C-H), 118.82 (olef.

CH_2, C-15), 53.17 (CH_2, C-12 oder C-13), 52.67 (CH_2, C-12 oder C-13), 46.56 (CH, C-2 oder C-6), 44.93 (CH, C-2 oder C-6), 41.38 (C_q, C-1), 32.49 (CH, C-7), 27.85 (CH_2, C-10 oder C-11), 24.93 (CH_2, C-10 oder C-11), 24.49 (CH_3, N-CH_3), 21.51 (CH_3, Ar-CH_3).

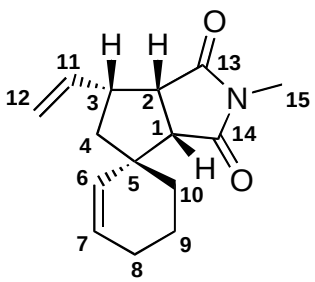
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3676 (br), 3444 (br), 2951 (m), 2872 (w), 1769 (m), 1695 (vs), 1598 (w), 1494 (w), 1437 (s), 1383 (s), 1343 (s), 1307 (m), 1291 (s), 1218 (w), 1201 (w), 1161 (vs), 1090 (s), 1044 (w), 1015 (m), 989 (m), 978 (m), 958 (w), 934 (m), 903 (w), 867 (w), 817 (m), 800 (m), 765 (w), 747 (m), 707 (m), 660 (m).

MS (185 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 415 (18) [MH^+], 413 (2), 302 (1), 260 (17), 259 (100), 231 (6), 204 (2), 155 (5), 148 (12), 146 (6), 139 (1), 105 (3), 91 (23), 77 (2).

HR-MS ($C_{22}H_{27}O_4N_2S$, MH^+): ber. 415.1692, gef. 415.1700.

2.3 Versuchsvorschriften zu Kapitel 1.3.1

Spiro-[4,5]-3-vinyl-dec-6-en-1,2-dicarbonsäure-*N*-methylamid (52)



In einem Druckgefäß wurden 27 mg (0,11 mmol) **36**, 3 mg (0.0035 mmol, 3,2 mol-%) **[Ru]**[c] und 1 Tropfen Diallylether unter Inertgas-atmosphäre (Glovebox) in 7 ml absoluten CH_2Cl_2 gelöst und 16 h bei 50 °C gerührt. Danach wurde die Lösung vollständig eingeengt und der Rückstand durch präparative Dünnschicht-chromatographie (SiO_2, CH/MTB 4:1) gereinigt. Ausbeute: 18 mg (67%), schwach gelber Feststoff.

R_f = 0.16 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.08-5.80 (m, 2H), 5.32 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 5.24-5.04 (m, 2H, H-12), 3.34-2.80 (m, 2H, H-1 und H-2), 2.98 (s, 3H, H-15), 2.22-1.88 (m, 2H, H-8), 1.88-1.22 (m, 7H, H3, H-9 und H-10).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 176.75 (2 C=O), 136.81 (olef. CH, C-11), 130.93 (olef. CH, C-6 oder C-7), 128.89 (olef. CH, C-6 oder C-7), 115.59 (olef. CH_2), 55.73 (CH), 48.77 (CH), 45.41 (C_q, C-5), 44.56 (CH_2, C-4), 43.68 (CH), 35.53 (CH_2, C-10), 24.94 (CH_2, C-8), 24.79 (CH_3), 19.16 (CH_2, C-9).

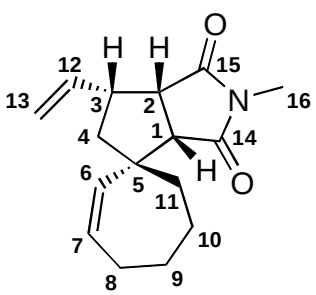
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3454 (br), 3077 (br), 3021 (br), 2926 (s), 2854 (m), 1772 (m), 1698 (vs), 1641 (w), 1431 (s), 1380 (s), 1318 (w), 1281 (s), 1188 (w), 1139 (m), 1097 (m), 1080 (m), 1057 (w), 1032 (m), 993 (m), 949 (w), 914 (w), 781 (w), 830 (w), 790 (w), 755 (w), 736 (w), 688 (w), 671 (w).

MS (45 °C, Peaks oberhalb m/z = 90): m/z (%) = 245 (100) [M^+], 216 (2), 204 (2), 203 (4), 191 (4), 160 (4), 153 (11), 152 (13), 149 (5), 145 (4), 134 (35), 133 (52), 132 (24), 131 (12), 119 (16), 118 (5), 117 (14), 114 (14), 113 (89), 112 (64), 106 (10), 105 (18), 93 (15), 92 (22), 91 (50).

HR-MS ($C_{15}H_{19}O_2N$, M^+): ber. 245.1416, gef. 245.1417.

Smp.: 68-70 °C.

Spiro-[4,6]-3-vinyl-undec-6-en-1,2-dicarbonsäure-*N*-methylamid (53)



In einem Druckgefäß wurden 28 mg (0,11 mmol) **37**, 3 mg (0.0035 mmol, 3,2 mol-%) **[Ru]**[c] und 1 Tropfen Diallylether unter Inertgas-atmosphäre (Glovebox) in 7 ml absoluten CH_2Cl_2 gelöst und 16 h bei 50 °C gerührt. Danach wurde die Lösung vollständig eingeengt und der Rückstand durch präparative Dünnschicht-chromatographie (SiO_2, CH/MTBE 10:1) gereinigt. Ausbeute: 14 mg (50 %), schwach gelber Feststoff.

R_f = 0.16 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.08-5.86 (m, 1H, H-12), 5.82 (dd, *J* = 12 Hz, *J* = 6 Hz, H-7), 5.48 (d, *J* = 12 Hz, 1H, H-6), 5.16-5.04 (m, 2H, H-12), 3.24 (dd, *J* = 9 Hz, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-2), 3.02 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-1), 2.96 (s, 3H, H-16), 2.28-2.02 (m, 2H, H-8), 1.94 (dd, *J* = 13 Hz, *J* = 6 Hz, 1H, H-3), 1.86-1.54 (m, 7H, H-4, H-9, H-10 und H-11), 1.45 (t, *J* = 13 Hz, 1H, H-11).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 177.04 (C=O), 176.79 (C=O), 136.82 (olef. CH, C-12), 135.10 (olef. CH, C-6 oder C-7), 132.42 (olef. CH, C-6 oder C-7), 115.64 (olef. CH_2, C-13), 53.81 (CH, C-1 oder C-2), 50.77 (C_q, C-5), 49.14 (CH, C-1 oder C-2), 43.81 (CH_2, C-8), 43.58 (CH, C-3), 36.54 (CH_2, C-11), 27.28 (CH_2), 26.54 (CH_2), 24.79 (CH_3, C-16), 24.58 (CH_2).

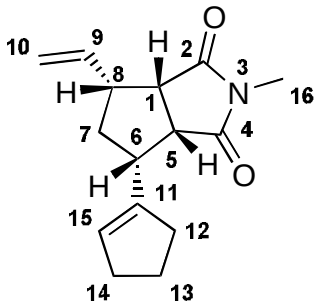
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3444 (br), 3077 (br), 2929 (s), 2863 (m), 1769 (m), 1695 (vs), 1433 (s), 1381 (s), 1284 (s), 1217 (m), 1136 (s), 1089 (m), 1039 (m), 992 (m), 963 (m), 918 (m), 827 (w), 789 (w), 691 (w), 673 (w).

MS (45 °C, Peaks oberhalb m/z = 80): m/z (%) = 259 (39) [M^+], 244 (5), 231 (6), 205 (15), 203 (8), 192 (4), 177 (6), 163 (8), 151 (12), 149 (17), 147 (43), 137 (16), 123 (26), 113 (100), 105 (33), 95 (51), 91 (63), 81 (31).

HR-MS ($C_{16}H_{21}O_2N$, M^+): ber. 259.1572, gef. 259.1571.

CHN-Analyse ($C_{15}H_{19}O_2N$): **ber.** C 74.09, H 8.17, N 5.40
gef. C 73.69, H 7.73, N 5.56

Cyclopent-1-enyl-2-methyl-6-vinyl-tetrahydro-cyclopenta[c]pyrrole-1,3-dion (54)



In einem Druckgefäß wurden 27 mg (0,11 mmol) **38**, 5 mg (0.0059 mmol, 5.4 mol-%) **[Ru]**[c] und 1 Tropfen Diallylether unter Inertgas-atmosphäre (Glovebox) in 7 ml absoluten CH_2Cl_2 gelöst und 16 h bei 60 °C gerührt. Danach wurde die Lösung vollständig eingeengt und der Rückstand durch präparative Dünnschicht-chromatographie (SiO_2, CH/MTB 5:1) gereinigt. Ausbeute: 19 mg (70%), schwach gelbes Öl.

R_f = 0.10 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.08-5.78 (m, 1H, H-9), 5.40-5.34 (m, 1H, H-15), 5.18-5.02 (m, 2H, H-10), 3.38-3.18 (m, 2H, H-1 und H-5), 3.04-1.22 (m, 10H, H-5, H-7, H-8, H-12, H-13, H-14), 2.90 (s, 3H, H-16).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 176.84 (C=O), 176.53 (C=O), 142.42 (olef. C_q, C-11), 136.64 (olef. CH, C-9), 125.20 (olef. CH, C-15), 115.65 (olef. CH_2, C-10), 48.82 (CH, C-1 oder C-5), 48.06 (CH, C-1 oder C-5), 45.86 (CH, C-6 oder C-8), 43.97 (CH, C-6 oder C-8), 35.06 (CH_2, C-12 oder C-14), 33.92 (CH_2, C-12 oder C-14), 32.27 (CH_2, C-7), 24.71 (CH_3, C-16), 23.52 (CH_2, C-13).

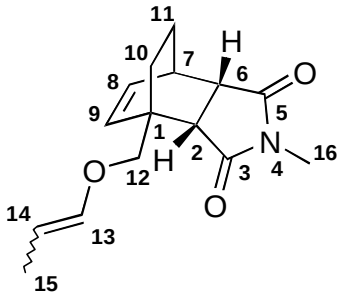
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3448 (br), 3076 (w), 3049 (w), 2950 (m), 2848 (m), 1771 (m), 1696 (vs), 1433 (s), 1382 (s), 1324 (m), 1283 (s), 1236 (w), 1138 (m), 1083 (m), 1044 (m), 994 (m), 969 (m), 948 (m), 920 (m), 814 (w), 784 (w), 756 (w), 689 (w), 676 (w).

MS (90 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 245 (28) [M^+], 178 (3), 160 (4), 152 (18), 145 (4), 133 (29), 132 (11), 125 (5), 117 (14), 113 (100), 112 (43), 105 (13), 93 (13), 91 (41), 83 (2), 80 (12), 77 (19), 73 (2).

HR-MS ($C_{15}H_{19}O_2N$, M^+): ber. 245.1416, gef. 245.1418.

2.4 Versuchsvorschriften zu Kapitel 1.3.2

endo-1-((prop-1-en)-oxymethyl)-4-methyl-4-aza-tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-8-en-3,5-dion (55)



In einem Druckgefäß wurden 15 mg (0,057 mmol) **50**, 2 mg (2.4 µmol, 4.1 mol-%) **[Ru]**^{c} und 1 Tropfen Diallylether unter Inertgasatmosphäre (Glovebox) in 3 ml absoluten CH_2Cl_2 gelöst und 16 h bei 60 °C gerührt. Danach wurde die Lösung vollständig eingeengt. Die Roh-^{1}**H**- und ^{13}**C-NMR**-Spektren der resultierenden Produktmischung deuten auf die Bildung des Enolethers hin, während das Massenspektrum zusätzlich auf die Bildung des Dimers hinweist. Das Edukt wurde vollständig umgesetzt.

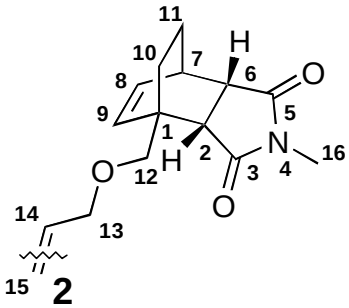
E/*Z*: ≈ 4/6

^{1}H-NMR (Rohspektrum) (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.41-6.56, 6.34-6.30 (m, 0.3H, H-13), 6.22-6.10 (m, 1.7H, H-8 und H-13), 5.90 (d, *J* = 8 Hz, 1H, H-9), 5.96-5.78 (m, 0.3H, H-14, trans), 4.46-4.26 (m, 1H, H-14 und H-12), 4.18-3.98 (m, 1.5H, H-12), 3.28-3.10 (m, 1H, H-7), 2.96-2.80 (m, 4.6H, H-2, H-6 und H-16), 2.56-1.01 (m, 10H, H-10 und H-11), 1.60, 1.56 (2s, 3H, H-15).

^{13}C-NMR (Rohspektrum) (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 178.68 (C=O), 177.64 (C=O), 146.83 (olef. CH, C-13, cis oder trans), 146.34 (olef. CH, C-13, cis oder trans), 132.66 (olef. CH, C-8 oder C-9, cis oder trans), 132.52 (olef. CH, C-8 oder C9, cis oder trans), 132.26 (olef. CH, C-8 oder C9, cis oder trans), 132.17 (olef. CH, C-8 oder C9, cis oder trans), 100.81 (olef. CH, C-14, cis oder trans), 98.64 (olef. CH, C-14, cis oder trans), 74.27 (CH_2, C-12), 71.39 (CH_2, C-12), 46.90 (CH), 45.04 (CH, C-2 oder C-6), 44.76 (CH, C-2 oder C-6), 44.61 (CH, C-2 oder C-6), 44.44 (CH, C-2 oder C-6), 41.29 (C_q, C-1), 40.77 (C_q, C-1), 32.51 (CH, C-7), 32.43 (CH, C-7), 28.08 (CH_2, C-10 oder C-11), 27.82 (CH_2, C-10 oder C-11), 27.63 (CH_2, C-10 oder C-11), 26.87 (CH_2, C-10 oder C-

11), 24.91 (CH_2, C-10 oder C-11), 24.79 (CH_2, C-10 oder C-11), 24.61 (CH, C-16), 24.41 (CH, C-16), 12.50 (CH_3, C-15), 9.18 (CH_3, C-15).

1,4-Bis-[*endo*-1-oxymethyl-2-en-4-methyl-4-aza-tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-8-en-3,5-dion] -but-2-en-1, 4-diol-ether (56)

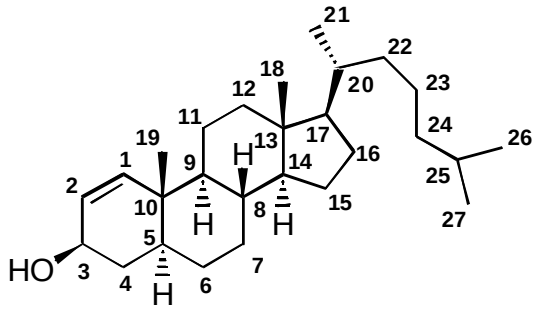


MS (Rohspektrum) (190 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 492 (1) [M^+-H_2], 453 (<1), 438 (3), 404 (1), 369 (1), 343 (1), 317 (8), 304 (100), 289 (10), 273 (22), 261 (6), 234 (4), 220 (10), 204 (92), 185 (7), 158 (13), 144 (8), 119 (38), 113 (42), 91 (77), 77 (20).

HR-MS ($C_{28}H_{32}N_2O_6$, M^+-H_2): ber. 492.2260, gef. 492.2253.

2.5 Versuchsvorschriften zu Kapitel 2.3.1

(3*R*,5*S*,8*S*,9*S*,10*S*,13*R*,14*S*,17*R*)-17-((*R*)-1,5-Dimethyl-hexyl)-10,13-dimethyl-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-3H-cyclopenta[*a*]phenanthren-3-ol (73)



300 mg (0.78 mmol) **72** und 291 mg (0.78 mmol) $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ wurden in 22 ml eines Lösungsmittelgemisches aus Methanol/ Ethanol (4/7) gelöst. Die Lösung wurde auf –20°C gekühlt und 17 mg (0.45 mmol) $NaBH_4$ unter Rühren zugegeben. Nach 10 Minuten Rühren bei –20°C wurde mit 1 ml Aceton gequencht. Die resultierende Lösung wurde mit 25 ml Wasser versetzt, mit NaCl gesättigt und anschliessend mit dreimal je 20 ml MTBE ausgeschüttelt, über $MgSO_4$ getrocknet, einrotiert und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/EE 4:1). Ausbeute: 278 mg (92 %), farbloser Feststoff.

R_f = 0.16 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.91 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 2 Hz, 1H, H-1), 5.48 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-2), 4.38-4.22 (m, 1H, H-3), 2.04-0.52 (m, 27H), 0.90 (s, 3H, H-19), 0.88 (s, 3
H, H-21), 0.84 (s, 3H, H-26 oder H-27), 0.77 (s, 3H, H-26 oder H-27), 0.66 (s, 3H, H-18).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.16 (olef. CH, C-1), 128.52 (olef. CH, C-2), 68.90 (CH, C-3), 56.49 (CH, C-14 oder C-17), 56.2 (CH, C-14 oder C-17), 51.38 (CH, C-9), 43.45 (CH, C-5), 42.68 (C_q, C-13), 39.92 (CH_2, C-12), 39.49 (CH_2, C-24), 38.05 (C_q, C-10), 36.13 (CH_2, C-22), 35.89 (CH_2, C-4), 35.78 (CH, C-20), 35.57 (CH, C-8), 31.86 (CH_2, C-7), 28.21 (CH_2, C-16), 28.12 (CH_2, C-6), 28.00 (CH, C-25), 24.12 (CH_2, C-15), 23.82 (CH_2, C-23), 22.81 (CH_3, C-26 oder C-27), 22.55 (CH_3, C-26 oder C-27), 21.24 (CH_2, C-11), 18.64 (CH_3, C-21), 15.63 (CH_3, C-19), 12.17 (CH_3, C-18).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3338 (br), 3020 (w), 2931 (s), 2867 (s), 2848 (s), 1734 (w), 1707 (w), 1659 (w), 1617 (w), 1467 (m), 1445 (m), 1381 (m), 1375 (m), 1366 (m), 1333 (m), 1305 (w), 1210 (w), 1171 (w), 1147 (w), 1127 (w), 1089 (w), 1073 (w), 1034 (m), 979 (w), 958 (w), 933 (w), 921 (w), 903 (w), 866(w), 846 (w), 812 (w), 752 (m), 698 (w), 676 (w).

MS (150 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 386 (75) [M^+], 368 (12), 353 (8), 328 (6), 316 (100), 301 (15), 273 (3), 255 (6), 231 (6), 213 (5), 203 (33), 189 (5), 176 (7), 161 (20), 147 (12), 122 (12), 109 (20), 95 (28), 81 (22).

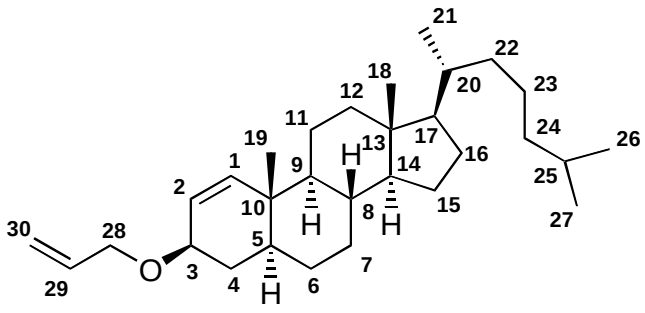
HR-MS ($C_{27}H_{46}O$, M^+): ber. 386.3549, gef. 386.3541.

CHN-Analyse ($C_{16}H_{21}O_2N$): **ber.** C 74.09, H 8.17, N 5.40
gef. C 73.79, H 8.13, N 5.66

Smp.: 134°C.

$[\alpha]_D^{20}$ = + 56.2 ° (c = 0.77, $CHCl_3$).

(3*R*,5*S*,8*S*,9*S*,10*S*,13*R*,14*S*,17*R*)-3-Allyloxy-17-((*R*)-1,5-Dimethyl-hexyl)-10,13-dimethyl-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-3H-cyclopenta-[*a*]phenanthren (74)



Zu einer Lösung von 500 mg (1.29 mmol) **73** und 572 mg (0.400 ml, 4.73 mmol) Allylbromid in 10 ml THF wurden bei RT und unter Inertgasatmosphäre 227 mg (4.73 mmol) 50%-ige Natriumhydrid-emulsion in Parrafinöl unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wurde 16 h bei RT gerührt, mit 20 ml Wasser gequencht und dreimal mit MTBE ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 3:2). Ausbeute: 408 mg (74%), farbloses Öl.

R_f = 0.93 (SiO_2, CH/MTBE 10:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.03-5.82 (m, 1H, H-29), 5.92 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 2 Hz, 1H, H-1), 5.53 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-2), 5.33-5.09 (m, 2H, H-30), 4.12-3.92 (m, 3H, H-3, H-28), 2.04-0.52 (m, 27H), 0.90 (s, 3H, H-19), 0.87 (s, 3H, H-21), 0.86 (s, 3H, H-26 oder H-27), 0.85 (s, 3H, H-26 oder H-27), 0.66 (s, 3H, H-18).

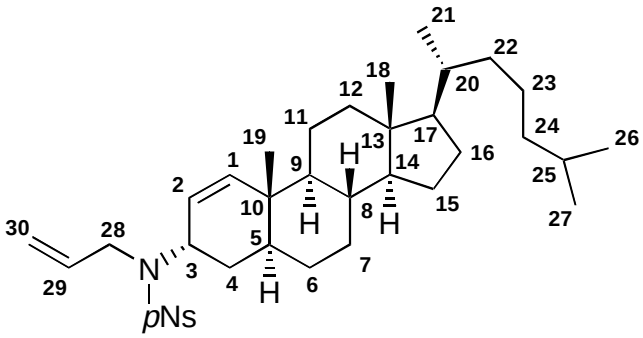
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.42 (olef. CH, C-1), 135.45 (olef. CH, C-29), 126.29 (olef. CH, C-2), 116.60 (olef. CH_2, C-30), 75.39 (CH, C-3), 68.90 (CH_2, C-28), 56.53 (CH, C-14 oder C-17), 56.23 (CH, C-14 oder C-17), 51.44 (CH, C-9), 43.36 (CH, C-5), 42.70 (C_q, C-13), 39.96 (CH_2, C-12), 39.51 (CH_2, C-24), 38.21 (C_q, C-10), 36.15 (CH_2, C-22), 35.79 (CH, C-8 oder C-20), 35.58 (CH, C-8 oder C-20), 32.21 (CH_2, C-4), 31.92 (CH_2, C-7), 28.33 (CH_2, C-16), 28.22 (CH_2, C-6), 28.00 (CH, C-25), 24.12 (CH_2, C-15), 23.82 (CH_2, C-23), 22.81 (CH_3, C-26 oder C-27), 22.55 (CH_3, C-26 oder C-27), 21.24 (CH_2, C-11), 18.64 (CH_3, C-21), 15.63 (CH_3, C-19), 12.17 (CH_3, C-18).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3334 (br), 3078 (w), 3024 (m), 2931 (s), 2867 (s), 2850 (s), 1727 (w), 1675 (w), 1647 (w), 1467 (m), 1460 (m), 1445 (m), 1382 (m), 1334 (m), 1317 (m), 1273 (w), 1257 (m), 1237 (w), 1172 (m), 1149 (m), 1130 (m), 1081 (m), 1064 (m), 1027 (m), 999 (m), 932 (m), 920 (m), 870 (w), 845 (w), 751 (m).

MS (130 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 426 (86) [M^+], 411 (53), 400 (6), 382 (26), 368 (15), 342 (9), 329 (6), 316 (21), 301 (13), 290 (19), 271 (44), 255 (9), 245 (11), 229 (10), 220 (27), 203 (32), 187 (18), 176 (22), 161 (48), 135 (36), 123 (42), 122 (56), 111 (100), 95 (96), 81 (93).

HR-MS ($C_{30}H_{50}O$, M^+): ber. 426.3862, gef. 426.3865.

***N*-(Prop-2-enyl)-*N*-[(3*R*,5*S*,8*S*,9*S*,10*S*,13*R*,14*S*,17*R*)-17-((*R*)-1,5-Dimethyl-hexyl)-10,13-dimethyl-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-3H-cyclopenta[*a*]-phenanthren-3-yl]-4-nitro-benzensulfonamid (77)**



Zu einer Lösung von 500 mg (1.29 mmol) **73**, 678 mg (2.58 mmol) Triphenylphosphin und 471 mg (1.94 mmol) *N*-2-Propen-*N*-4-nitrobenzen-sulfonamid **75** in 10 ml THF wurden bei RT und unter Inertgasatmosphäre 524 mg (2.59 mmol) DIAD über einen Zeitraum von 10 min unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wurde 72 h bei RT gerührt, vollständig eingeengt, in CH_2Cl_2 aufgenommen, über Kieselgel filtriert, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 3:1). Ausbeute: 376 mg (47%), gelbliches Öl.

R_f = 0.58 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.32 (d, *J* = 9 Hz, 2H, arom. H), 8.01 (d, *J* = 9 Hz, 2H, arom. H), 6.16 (d, *J* = 9 Hz, 1H, H-1), 5.90-5.75 (m, 1H, H-29), 5.30-4.90 (m, 2H, H-30), 4.99 (d, *J* = 7 Hz, 1H, H-2), 4.43 (d, *J* = 7.5 Hz 1H, H-3), 4.11-3.91 (m, 2H, H-28), 2.02-0.55 (m, 27H), 0.89 (s , 3H, H-19), 0.88 (s, 3H, H-21), 0.86 (s, 3H, H-26 oder H-27), 0.85 (s, 3H, H-26 oder H-27), 0.65 (s, 3H, H-18).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 149.70 (arom. C_q), 147.21 (arom. C_q), 142.88 (olef. CH, C-1), 135.43 (olef. CH, C-29), 128.23 (arom. C-H), 124.28 (arom. C-H), 122.75 (olef. CH, C-2), 117.50 (olef. CH_2, C-30), 56.46, 56.42 (CH, C-14 oder C-17), 56.24, 56.17 (CH, C-14 oder C-17), 52.73 (CH, C-9), 51.87 (CH, C-3), 48.41, 47.56 (CH_2, C-28), 42.65 (CH, C-5), 42.58 (C_q, C-13), 40.10 (CH_2, C-12), 39.95, 39.87 (CH_2, C-24), 39.49, 39.48 (C_q, C-10), 36.12, 36.11 (CH_2, C-22), 35.75 (CH, C-8 oder C-20), 35.52, 35.49 (CH, C-8 oder C-20), 32.82, 32.65 (CH_2, C-4), 31.81, 31.76 (CH_2, C-7), 28.39 (CH_2, C-16), 28.18 (CH_2, C-6), 27.99 (CH, C-25), 24.14, 24.09 (CH_2, C-15), 23.80 (CH_2, C-23), 22.79 (CH_3, C-26 oder C-27), 22.54 (CH_3, C-26 oder C-27), 20.97,

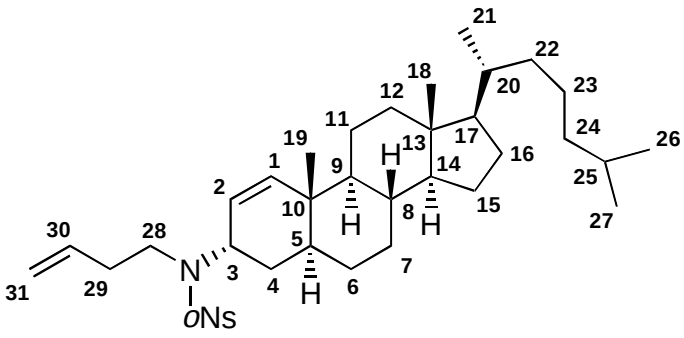
20.84 (CH_2, C-11), 18.65, 18.63 (CH_3, C-21), 13.91, 13.15 (CH_3, C-19), 12.14, 12.05 (CH_3, C-18).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3104 (w), 3081 (w), 3021 (w), 2931 (s), 2867 (m), 1713 (w), 1640 (w), 1606 (w), 1588 (w), 1531 (s), 1467 (m), 1445 (m), 1417 (w), 1400 (m), 1348 (s), 1309 (m), 1232 (w), 1210 (w), 1161 (s), 1121 (m), 1107 (m), 1089 (m), 1034 (m), 1012 (m), 992 (w), 926 (m), 898 (w), 891 (w), 851 (m), 836 (m), 801 (w), 765 (w), 741 (m), 735 (m), 686 (m), 653 (w).

MS (220 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 612 (10) [MH^+], 595 (6), 582 (<1), 546 (5), 545 (1), 478 (1), 457 (2), 423 (65), 414 (18), 386 (95), 371 (27), 331 (19), 307 (7), 294 (18), 277 (18), 246 (14), 231 (100), 217 (15), 203 (7), 175 (9), 163 (23), 149 (36), 123 (28), 107 (35), 95 (49), 81 (50).

HR-MS ($C_{36}H_{56}N_2O_4S$, MH^+): ber. 612.3960, gef. 612.3951.

***N*-(But-3-enyl)-*N*-[(3*R*,5*S*,8*S*,9*S*,10*S*,13*R*,14*S*,17*R*)-17-((*R*)-1,5-Dimethyl-hexyl)-10, 13-dimethyl-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-3H-cyclopenta[*a*]-phenanthren-3-yl]-2-nitro-benzensulfonamid (78)**



Zu einer Lösung von 50 mg (0.13 mmol) **73**, 68 mg (0.26 mmol) Triphenylphosphin und 50 mg (0.19 mmol) *N*-3-Buten-*N*-2-nitrobenzen-sulfonamid **76** in 1 ml THF wurden bei RT und unter Inertgasatmosphäre 51 mg (0.26 mmol) DIAD über einen Zeitraum von 10 min unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wurde 72 h bei RT gerührt, vollständig eingeengt, in CH_2Cl_2 aufgenommen, über Kieselgel filtriert, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 3:1). Ausbeute: 31 mg (38%), gelbliches Öl.

R_f = 0.55 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (Rotamerengemisch) δ (ppm) = 8.05 (s, 1H, arom. H), 7.73-7.56 (m, 3H, arom. H), 6.18 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-1), 5.80-5.65 (m, 1H, H-30), 5.27 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-2), 5.12-5.00 (m, 2H, H-29), 4.35 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-3), 3.40-3.19 (m, 2H, H-29), 2.56-2.27 (m, 2H, H-28), 2.04-0.58 (m, 27H), 0.90 (s, 3H, H-19), 0.89 (s, 3H, H-21), 0.86 (s, 3H, H-26 oder H-27), 0.85 (s, 3H, H-26 oder H-27), 0.66 (s, 3H, H-18).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): (Rotamerengemisch) δ (ppm) = 148.08, 148.00 (arom. C_q), 141.94 (olef. CH, C-1), 134.74 (arom. C-H), 134.57 (olef. CH, C-30), 134.06 (arom. C_q), 133.31, 133.28 (arom. C-H), 133.18 (arom. C-H), 124.24, 124.13 (arom. C-H), 123.93 (olef. CH, C-2), 117.05, 117.00 (olef. CH_2, C-31), 56.43, 56.37 (CH, C-14 oder C-17), 56.21, 56.19 (CH, C-14 oder C-17), 51.64 (CH, C-3), 51.02 (CH, C-9), 44.89 (CH, C-5), 44.04 (CH_2, C-29), 42.68 (C_q, C-13), 40.76 (CH_2, C-12), 39.50, 39.49 (CH_2, C-24), 36.74 (C_q, C-10), 36.14, 36.12 (CH_2, C-22), 36.01, 35.89 (CH_2, C-28), 35,76 (CH, C-8 oder C-20), 35.75 (CH, C-8 oder C-20), 32.61, 32.38 (CH_2, C-4), 31.90, 31.70 (CH_2, C-7), 28.21 (CH_2, C-16), 28.00 (CH, C-25), 27.75 (CH_2, C-6), 24.16, 24.10 (CH_2, C-15), 23.80, 23.78 (CH_2, C-23), 22.80 (CH_3, C-26 oder C-27), 22.54 (CH_3, C-26 oder C-27), 21.00, 20.84 (CH_2, C-11), 18.65 (CH_3, C-21), 13.91 (CH_3, C-19), 12.17, 12.06 (CH_3, C-18).

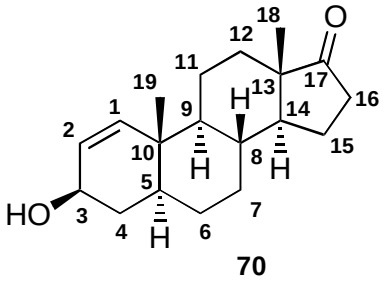
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3077 (w), 3024 (w), 2932 (s), 2867 (s), 2048 (w), 2022 (w), 1836 (w), 1706 (w), 1641 (w), 1591 (w), 1578 (w), 1545 (s), 1467 (m), 1444 (m), 1416 (w), 1372 (s), 1349 (s), 1298 (m), 1270 (w), 1241 (m), 1210 (w), 1158 (s), 1124 (m), 1089 (m), 1074 (m), 1060 (m), 1035 (m), 993 (m), 956 (m), 931 (m), 917 (m), 873 (m), 852 (m), 775 (m), 760 (m), 743 (m), 652 (m).

MS (220 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 625 (4) [MH^+], 585 (7), 560 (<1), 514 (2), 459 (1), 438 (10), 396 (4), 369 (100), 368 (3), 313 (1), 301 (5), 261 (2), 243 (5), 215 (4), 186 (10), 149 (4), 109 (6), 95 (12), 81 (9).

HR-MS ($C_{37}H_{57}N_2O_4S$, MH^+): ber. 625.4039, gef. 625.4047.

2.6 Versuchsvorschriften zu Kapitel 2.3.2

(3*R*,5*S*,8*R*,9*S*,10*S*,13*S*,14*S*)-3-Hydroxy-10,13-dimethyl-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14, 15,16-tetradecahydrocyclopenta[*a*]phenanthren-17-on (81)/ (3*R*,5*S*,8*R*,9*S*,10*S*,13*S*,14*S*,17*S*)-10,13-Dimethyl-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16-17-tetradecahydro-3H-cyclopenta[*a*]phenanthren-3,17-diol (82)



70

32 mg (0.11 mmol) **80** und 40 mg (0.11 mmol) $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ wurden in 2 ml eines Lösungsmittelgemisches aus Methanol/ Ethanol (1/3) gelöst. Die Lösung wurde auf –20°C gekühlt und 2 mg (0.053 mmol) $NaBH_4$ unter Rühren zugegeben. Nach 10 Minuten Rühren bei –20°C wurde mit 1 ml Aceton versetzt. Die resultierende Lösung wurde mit 2 ml Wasser versetzt, mit NaCl gesättigt und anschließend mit dreimal je 2 ml MTBE ausgeschüttelt, über $MgSO_4$ getrocknet, einrotiert und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/EE 4:1). Ausbeute: 19 mg **81** (60 %), farbloser Feststoff; 6 mg **82** (19%), farbloser Feststoff.

$\mathbf{R_f}$ = 0.12 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.90 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 2 Hz, 1H, H-1), 5.50 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-2), 4.38-4.24 (m, 1H, H-3), 2.52-0.82 (m, 18H), 0.93 (s, 3H, H-19), 0.87 (s, 3H, H-18).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 220.77 (C=O), 137.16 (olef. CH, C-1), 128.75 (olef. CH, C-2), 68.44 (CH, C-3), 51.27 (CH, C-9 oder C-14), 51.14 (CH, C-9 oder C-14), 47.60 (C_q, C-13), 43.19 (CH, C-5), 37.90 (C_q, C-10), 35.50 (CH_2, C-4 oder C-16), 35.46 (CH_2, C-4 oder C-16), 34.87 (CH, C-8), 31.21 (CH_2, C-7 oder C-12), 30.42 (CH_2, C-7 oder C-12), 27.51 (CH_2, C-6), 21.42 (CH_2, C-15), 20.24 (CH_2, C-11), 15.37 (CH_3, C-19), 13.63 (CH_3, C-18).

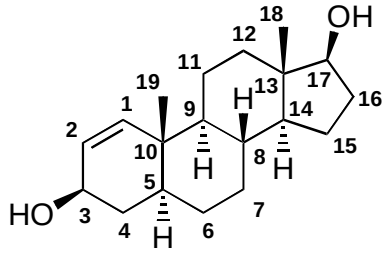
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3421 (br), 3020 (w), 2932 (s), 2856 (m), 1739 (s), 1644 (w), 1470 (m), 1453 (m), 1406 (m), 1375 (m), 1336 (w), 1303 (w), 1289 (w), 1268 (m), 1245 (w), 1211 (w), 1194 (w), 1176 (w), 1148 (w), 1127 (m), 1097 (m), 1087 (w), 1050 (m), 1043 (m), 1035 (m), 1014 (m), 994 (m), 978 (m), 936 (w), 920 (w), 904 (w), 895 (w), 870 (w), 845 (m), 832 (w), 752 (m).

MS (135 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 288 (94) [M^+], 273 (9), 259 (11), 255 (6), 231 (6), 218 (100), 217 (18), 201 (16), 190 (41), 174 (9), 161 (33), 147 (17), 133 (12), 122 (29), 109 (28), 95 (30), 91 (34), 81 (31), 79 (29).

HR-MS ($C_{19}H_{28}O_2$, M^+): ber. 288.2089, gef. 288.2090.

Smp.: 175°C.

$[\alpha]_D^{20}$ = + 145.0 ° (c = 0.76, $CHCl_3$).



82

R_f = 0.07 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.91 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 2 Hz, 1H, H-1), 5.50 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-2), 4.38-4.24 (m, 1H, H-3), 3.71-3.54 (m, 1H, H-17), 2.12-0.66 (m, 18H), 0.92 (s, 3H, H-19), 0.74 (s, 3H, H-18).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 137.91 (olef. CH, C-1), 128.73 (olef. CH, C-2), 81.87 (C-H, C-17), 68.83 (CH, C-3), 51.58 (CH, C-9 oder C-14), 51.06 (CH, C-9 oder C-14), 43.54 (CH, C-5), 43.11 (C_q, C-13), 38.15 (C_q, C-10), 36.67 (CH_2, C-4 oder C-16), 35.86 (CH_2, C-4 oder C-16), 35.64 (CH, C-8), 31.41 (CH_2, C-7 oder C-12),

30.51 (CH_2, C-7 oder C-12), 27.97 (CH_2, C-6), 23.33 (CH_2, C-15), 20.84 (CH_2, C-11), 15.69 (CH_3, C-19), 11.24 (CH_3, C-18).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3346 (br), 3020 (w), 2930 (s), 2867 (s), 2848 (s), 2720 (w), 1733 (m), 1704 (m), 1645 (w), 1469 (m), 1447 (m), 1380 (m), 1370 (m), 1336 (m), 1306 (m), 1274 (m), 1261 (m), 1218 (m), 1204 (m), 1170 (m), 1148 (m), 1137 (m), 1124 (m), 1065 (s), 1049 (s), 1025 (s), 995 (m), 979 (m), 958 (w), 934 (m), 922 (w), 903 (w), 870 (m), 845 (w), 828 (w), 810 (w), 798 (w), 752 (m).

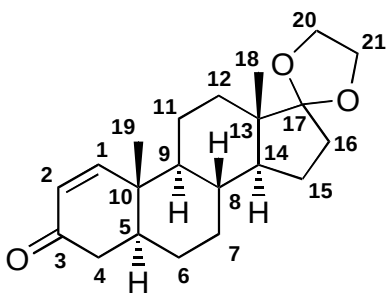
MS (130 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 290 (100) [M^+], 272 (10), 261 (10), 257 (5), 246 (10), 232 (6), 220 (92), 219 (26), 202 (26), 187 (20), 176 (34), 161 (26), 147 (17), 123 (16), 121 (16), 109 (24), 105 (33), 93 (26), 81 (28).

HR-MS ($C_{19}H_{30}O_2$, M^+): ber. 290.2246, gef. 290.2247.

Smp.: 99-106°C.

$[\alpha]_D^{20}$ = + 36.6 ° (c = 0.97, $CHCl_3$).

(5*S*,8*R*,9*S*,10*S*,13*S*,*14S*)--10,13-Dimethyl-5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16-dodeca-hydro-4H-cyclopenta[*a*]phenanthren-3-on-17-(1,2-ethandiyl-ketal) (83)



927 mg (3,24 mmol) **80** und 616 mg (3.24 mmol) pTsOH·H_2O wurden in 21 ml eines Gemisches aus CH_2Cl_2/ Ethylenglykol (2/5) gelöst. Die Lösung wurde über Molsieb 4 Å 16 h bei RT gerührt, auf eine Mischung aus Eis/ges. $NaHCO_3$ geschüttet, dreimal mit Hexan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet, einrotiert und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 3:1-1:1). Ausbeute: 783 mg (73 %), farbloser Feststoff.

R_f = 0.23 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.13 (d, *J* = 11 Hz, 1H, H-1), 5.84 (d, *J* = 11 Hz, 1H, H-2), 3.98-3.78 (m, 4H, H-20 und H-21), 2.46-1.82 (m, 18H), 1.00 (s, 3H, H-18 oder H-19), 0.87 (s, 3H, H-18 oder H-19).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 199.94 (C=O), 158.23 (olef. CH, C-1), 127.29 (olef. CH, C-2), 119.02 (C_q, C-17), 65.09 (CH_2, C-20 oder C-21), 64.43 (CH_2, C-20 oder C-21), 50.09 (CH, C-9 oder C-14), 49.68 (CH, C-9 oder C-14), 45.91 (C_q, C-13), 44.17 (CH, C-5), 40.85 (CH_2, C-4), 38.88 (C_q, C-10), 35.81 (CH, C-8), 34.06 (CH_2, C-16), 30.48 (CH_2, C-7 oder C-12), 30.40 (CH_2, C-7 oder C-12), 27.39 (CH_2, C-6), 22.44 (CH_2, C-15), 20.59 (CH_2, C-11), 14.40 (CH_3, C-18), 12.88 (CH_3, C-19).

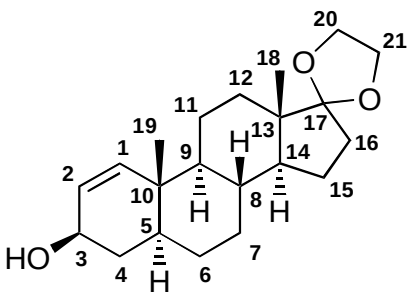
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3497 (br), 3031 (w), 2971 (s), 2941 (s), 2868 (s), 2675 (w), 1739 (m), 1679 (vs), 1604 (w), 1469 (m), 1452 (m), 1443 (m), 1415 (m), 1394 (m), 1379 (m), 1340 (m), 1305 (m), 1271, (m), 1261 (m), 1242 (m), 1225 (m), 1209 (m), 1183 (m), 1168 (s), 1142 (m), 1117 (s), 1110 (s), 1098 (m), 1080 (s), 1055 (s), 1035 (s), 1014 (m), 994 (m), 981 (m), 956 (m), 938 (m), 902 (m), 882 (m), 850 (w), 820 (w), 779 (m), 752 (w), 697 (w).

MS (110 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 330 (9) [M^+], 286 (<1), 244 (<1), 165 (1), 149 (2), 137 (1), 125 (12), 112 (4), 100 (9), 99 (100), 86 (6).

HR-MS ($C_{21}H_{30}O_3$, M^+): ber. 330.2195, gef. 330.2199.

Smp.: 162°C.

(3*R*,5*S*,8*R*,9*S*,10*S*,13*S*,14*S*)-3-Hydroxy-10,13-dimethyl-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14, 15,16-tetradecahydrocyclopenta[*a*]phenanthren-17-(1,2-ethandiyl-ketal) (84)



904 mg (2.74 mmol) **83** und 1.020 g (2.74 mmol) $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ wurden in 23 ml eines Gemisches aus 8 ml CH_2Cl_2 und 15 ml Methanol vollständig gelöst, die Lösung auf –20°C gekühlt und über 10 min 104 mg (2.75 mmol) $NaBH_4$ zugegeben. Die Lösung wurde noch weitere 10 min gerührt, das Lösungsmittel fast vollständig abgezogen, der Rückstand mit 20 ml Wasser versetzt, dreimal mit 10 ml MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet, einrotiert und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 2:1). Ausbeute: 875 mg (96 %), farbloser Feststoff.

R_f = 0.15 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.91 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-1), 5.48 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-2), 4.28-4.22 (m, 1H, H-3), 3.98-3.78 (m, 4H, H-20 und H-21), 2.06-0.78 (m, 18H), 0.90 (s, 3H, H-18 oder H-19), 0.84 (s, 3H, H-18 oder H-19).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 137.77 (olef. CH, C-1), 128.72 (olef. CH, C-2), 119.31 (C_q, C-17), 68.68 (CH, C-3), 65.10 (CH_2, C-20 oder C-21), 64.48 (CH_2, C-20 oder C-21), 51.15 (CH, C-9 oder C-14), 50.27 (CH, C-9 oder C-14), 46.02 (C_q, C-13), 43.42 (CH, C-5), 38.04 (C_q, C-10), 35.79 (CH, C-8), 35.79 (CH_2, C-4), 34.13 (CH_2, C-16), 31.09 (CH_2, C-7 oder C-12), 30.60 (CH_2, C-7 oder C-12), 27.94 (CH_2, C-6), 22.52 (CH_2, C-15), 20.62 (CH_2, C-11), 15.59 (CH_3, C-19), 14.46 (CH_3, C-18).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3393 (br), 3020 (m), 2972 (s), 2937 (s), 2860 (s), 2675 (w), 1704 (w), 1643 (w), 1469 (m), 1457 (m), 1379 (m), 1338 (m), 1305 (m), 1281 (m), 1256 (m), 1230 (m), 1210 (m), 1168 (s), 1139 (m), 1110 (m), 1100 (m), 1087 (m), 1064 (s), 1055 (s), 1036 (s), 1012 (m), 999 (m), 977 (m), 953 (m), 940 (m), 912 (m), 905 (w), 883 (m), 868 (m), 841 (w), 786 (w), 752 (m), 690 (w).

MS (150 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 332 (14) [M^+], 317 (1), 263 (2), 244 (<1), 219 (<1), 200 (2), 185 (<1), 161 (1), 147 (4), 133 (2), 125 (4), 109 (7), 99 (100), 81 (12).

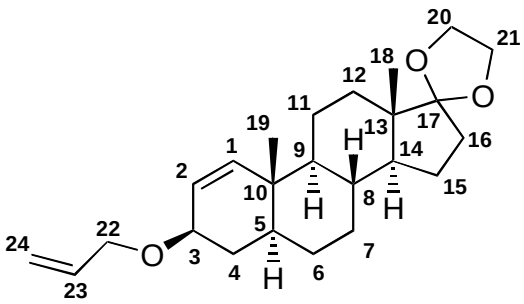
HR-MS ($C_{21}H_{32}O_3$, M^+): ber. 332.2351, gef. 332.2353.

CHN-Analyse ($C_{21}H_{32}O_3$): **ber.** C 75.86, H 9.70
gef. C 75.86, H 9.40

Smp.: 149°C.

$[\alpha]_D^{20}$ = + 17.9 ° (c = 0.88, $CHCl_3$).

(3*R*,5*S*,8*R*,9*S*,10*S*,13*S*,14*S*)-3-Allyloxy-10,13-dimethyl-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14, 15,16-tetradecahydrocyclopenta[*a*]phenanthren-17-(1,2-ethandiyl-ketal) (85)



Zu einer Lösung von 200 mg (0.60 mmol) **84** und 217 mg (0.152 ml, 2.13 mmol) Allylbromid in 3 ml THF wurden bei RT und unter Inertgasatmosphäre 87 mg (2.13 mmol) 50%-ige Natriumhydridsuspension in Mineralöl unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wurde 16 h bei RT gerührt, mit 10 ml Wasser gequencht und dreimal mit MTBE ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 3:1). Ausbeute: 199 mg (89%), farbloses Öl.

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.04-5.81 (m, 1H, H-23), 5.94 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 2 Hz,1H, H-1), 5.48 (dt, *J* = 10 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1H, H-2), 5.34-5.08 (m, 2H, H-24), 4.10-3.96 (m, 2H, H-22), 3.96-3.78 (m, 5H, H-3, H-20 und H-21), 2.05-0.76 (m, 18H), 0.90 (s, 3H, H-18 oder H-19), 0.84 (s, 3H, H-18 oder H-19).

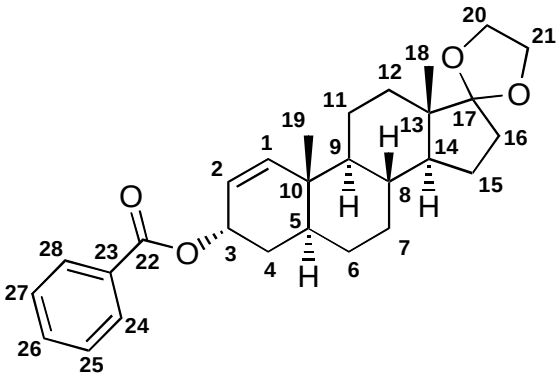
^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.19 (olef. CH, C-1), 135.42 (olef. CH, C-23), 126.41 (olef. CH, C-2), 119.36 (C_q, C-17), 116.58 (olef. CH_2, C-24), 75.31 (CH, C-3), 68.91 (CH_2, C-22), 65.15 (CH_2, C-20 oder C-21), 64.52 (CH_2, C-20 oder C-21), 51.24 (CH, C-9 oder C-14), 50.36 (CH, C-9 oder C-14), 46.08 (C_q, C-13), 43.37 (CH, C-5), 38.23 (C_q, C-10), 35.85 (CH, C-8), 34.18 (CH_2, C-4), 32.21 (CH_2, C-16), 31.18 (CH_2, C-7 oder C-12), 30.67 (CH_2, C-7 oder C-12), 28.16 (CH_2, C-6), 22.57 (CH_2, C-15), 20.67 (CH_2, C-11), 15.47 (CH_3, C-19), 14.49 (CH_3, C-18).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3340 (br), 3076 (w), 3024 (w), 2927 (s), 2861 (s), 2675 (w), 1725 (m), 1679 (m), 1646 (w), 1456 (m), 1397 (m), 1379 (m), 1340 (m), 1305 (m), 1280, (m), 1259 (m), 1223 (m), 1210 (m), 1168 (s), 1140 (m), 1109 (s), 1100 (s), 1065 (s), 1056 (s), 1036 (s), 1015 (m), 992 (m), 953 (m), 920 (m), 902 (m), 883 (w), 842 (w), 833 (w), 784 (w), 752 (m), 695 (w), 654 (w).

MS (160 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 372 (3) [M^+], 357 (1), 330 (3), 315 (1), 287 (<1), 269 (1), 253 (1), 237 (<1), 200 (2), 185 (1), 161 (1), 149 (2), 125 (4), 111 (4), 99 (100), 81 (5).

HR-MS ($C_{24}H_{36}O_3$, M^+): ber. 372.2664, gef. 372.2661.

(3*R*,5*S*,8*R*,9*S*,10*S*,13*S*,14*S*)-3-Benzoeoxy-10,13-dimethyl-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13, 14,15,16-tetradecahydrocyclopenta[*a*]phenanthren-17-(1,2-ethandiyl-ketal) (86)



Zu einer Lösung von 700 mg (2.11 mmol) **84**, 828 mg (3.2 mmol) Triphenylphosphin und 386 mg (3.2 mmol) Benzoesäure in 5 ml THF wurden bei RT und unter Inertgasatmosphäre 674 mg (0.656 ml, 3.2 mmol) DIAD unter Rühren zugetropft. Der Ansatz wurde 16 h bei RT gerührt, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/EE 20:1). Ausbeute: 888 mg (97%), farbloses Öl.

R_f = 0.67 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.05 (d, *J* = 7 Hz, 2H, H-24 und H-28), 7.61-7.38 (m, 3H, H-25, H-26 und H-27), 6.24 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-1), 5.55 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 4.5 Hz, 1H, H-2), 5.40 (t, *J* = 4.5 Hz, 1H, H-3), 3.98-3.88 (m, 4H, H-20 und H-21), 2.07-0.80 (m, 18H), 0.86 (s, 3H, H-18 oder H-19), 0.85 (s, 3H, H-18 oder H-19).

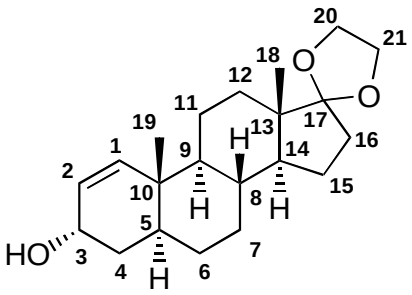
^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.96 (C=O), 142.26 (olef. CH, C-1), 132.61 (arom. CH, C-26), 130.71 (arom. CH, C-23), 129.49 (arom. CH, C-24), 128.14 (arom. CH, C-25), 122.27 (olef. CH, C-2), 119.16 (C_q, C-17), 67.72 (CH, C-3), 65.05 (CH_2, C-20 oder C-21), 64.42 (CH_2, C-20 oder C-21), 50.49 (CH, C-9 oder C-14), 50.21 (CH, C-9 oder C-14), 45.93 (C_q, C-13), 39.59 (CH, C-5), 37.76 (C_q, C-10), 35.85 (CH, C-8), 34.07 (CH_2, C-4), 31.82 (CH_2, C-16), 31.02 (CH_2, C-7 oder C-12), 30.51 (CH_2, C-7 oder C-12), 27.53 (CH_2, C-6), 22.53 (CH_2, C-15), 20.41 (CH_2, C-11), 14.42 (CH_3, C-18), 13.75 (CH_3, C-19).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3063 (w), 3030 (w), 2970 (m), 2940 (s), 2923 (s), 2871 (m), 1792 (w), 1713 (s), 1653 (w), 1602 (w), 1585 (w), 1491 (w), 1469 (w), 1451 (m), 1379 (m), 1331 (m), 1313 (m), 1269 (s), 1211 (m), 1171 (m), 1108 (s), 1068 (m), 1055 (m), 1035 (m), 1026 (m), 1016 (m), 993 (w), 974 (m), 956 (m), 914 (m), 882 (w), 869 (w), 843 (w), 805 (w), 786 (w), 773 (w), 754 (w), 711 (s), 688 (w), 672 (w).

MS (145 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 436 (5) [M^+], 351 (<1), 331 (<1), 314 (12), 299 (3), 269 (<1), 252 (3), 237 (1), 200 (1), 171 (<1), 149 (2), 119 (2), 105 (18), 99 (100), 77 (7).

HR-MS ($C_{28}H_{36}O_4$, M^+): ber. 436.2614, gef. 436.2615.

(3*S*,5*S*,8*R*,9*S*,10*S*,13*S*,14*S*)-3-Hydroxy-10,13-dimethyl-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14, 15,16-tetradecahydrocyclopenta[*a*]phenanthren-17-(1,2-ethandiyl-ketal) (87)



Zu einer Lösung aus 850 mg (1.95 mmol) **86** in 20 ml eines Gemisches aus 5 ml abs. THF und 15 ml abs. Ethanol wurde eine aus 70 mg (3 mmol) Natrium und 10 ml abs. Ethanol frisch zubereitete Natrium-ethanolat-Lösung zugetropft, 1 h bei 65°C gerührt, auf 200 ml MTBE gegossen, mit ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, einrotiert und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 6:1-3:1). Ausbeute: 423 mg (65 %), farbloser Feststoff.

R_f = 0.49 (SiO_2, CH/MTBE 3:2)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.06 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-1), 5.63 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 4.4 Hz, 1H, H-2), 4.07 (t, *J* = 4.4 Hz, 1H, H-3), 3.97-3.78 (m, 4H, H-20 und H-21), 2.06-0.76 (m, 18H), 0.83 (s, 3H, H-18 oder H-19), 0.78 (s, 3H, H-18 oder H-19).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 139.99 (olef. CH, C-1), 126.07 (olef. CH, C-2), 119.21 (C_q, C-17), 64.99 (CH_2, C-20 oder C-21), 64.38 (CH_2, C-20 oder C-21), 64.07 (CH, C-3), 50.56 (CH, C-9 oder C-14), 50.18 (CH, C-9 oder C-14), 45.91 (C_q, C-13), 38.75 (CH, C-5), 37.85 (C_q, C-10), 35.87 (CH, C-8), 34.73 (CH_2, C-4), 34.04 (CH_2, C-16), 31.06 (CH_2, C-7 oder C-12), 30.53 (CH_2, C-7 oder C-12), 27.74 (CH_2, C-6), 22.51 (CH_2, C-15), 20.38 (CH_2, C-11), 14.37 (CH_3, C-18), 13.69 (CH_3, C-19).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3387 (br), 3021 (w), 2970 (s), 2940 (s), 2922 (s), 2874 (s), 1704 (w), 1642 (w), 1469 (m), 1455 (m), 1444 (m), 1379 (m), 1360 (m), 1340 (w), 1306 (m), 1281, (m), 1210 (m), 1169 (s), 1110 (s), 1056 (s), 1036 (s), 1047 (s), 1035 (s), 1010 (s), 1000 (m), 980 (m), 954 (m), 960 (m), 901 (m), 881 (m), 838 (m), 778 (m), 752 (m), 718 (w).

MS (120 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 332 (32) [M^+], 317 (4), 314 (2), 287 (<1), 270 (2), 262 (4), 252 (2), 200 (4), 185 (1), 161 (2), 147 (7), 131 (2), 121 (3), 105 (6), 99 (100), 86 (16), 81 (10).

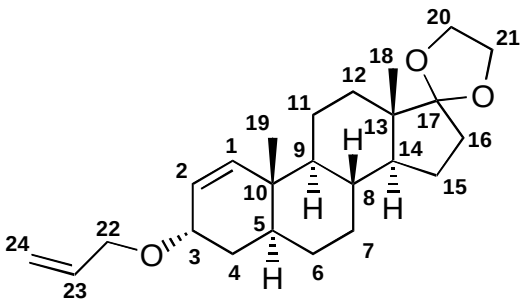
HR-MS ($C_{21}H_{32}O_3$, M^+): ber. 332.2351, gef. 332.2353.

CHN-Analyse ($C_{21}H_{32}O_3$): **ber.** C 75.86, H 9.70
gef. C 75.56, H 9.90

Smp.: 80-82°C.

$[\alpha]_D^{20}$ = - 79.9 ° (c = 0.75, $CHCl_3$).

(3*S*,5*S*,8*R*,9*S*,10*S*,13*S*,14*S*)-3-Allyloxy-10,13-dimethyl-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14, 15,16-tetradecahydrocyclopenta[*a*]phenanthren-17-(1,2-ethandiyl-ketal) (88)



Zu einer Lösung von 100 mg (0.30 mmol) **87** und 146 mg (0.102 ml, 2.13 mmol) Allylbromid in 3 ml THF wurden bei RT und unter Inertgasatmosphäre 60 mg (2.13 mmol) 50%-ige Natriumhydridsuspension in Mineralöl unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wurde 16 h bei RT gerührt, mit 1 ml Wasser gequencht und dreimal mit MTBE ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen bei RT vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 6:1). Ausbeute: 107 mg (96%), farbloses Öl.

R_f = 0.88 (SiO_2, CH/MTBE 3:2)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.08 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-1), 6.02-5.81 (m, 1H, H-23), 5.63 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 4.3 Hz, 1H, H-2), 5.32-5.09 (m, 2H, H-24), 4.11-3.96 (m, 2H, H-22), 3.96-3.76 (m, 4H, H-20 und H-21), 3.76-3.68 (m, 1H, H-3), 2.03-0.84 (m, 18H), 0.83 (s, 3H, H-18), 0.77 (s, 3H, H-19).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 140.55 (olef. CH, C-1), 135.65 (olef. CH, C-23), 124.12 (olef. CH, C-2), 119.31 (C_q, C-17), 116.55 (olef. CH_2, C-24), 70.87 (CH, C-3), 69.54 (CH_2, C-22), 65.10 (CH_2, C-20 oder C-21), 64.50 (CH_2, C-20 oder C-21), 50.44 (CH, C-9 oder C-14), 50.24 (CH, C-9 oder C-14), 46.02 (C_q, C-13), 39.12 (CH, C-5), 37.94 (C_q, C-10), 35.98 (CH, C-8), 34.18 (CH_2, C-4), 31.40 (CH_2, C-16), 31.04 (CH_2, C-7 oder C-12), 30.64 (CH_2, C-7 oder C-12), 27.88 (CH_2, C-6), 22.63 (CH_2, C-15), 20.45 (CH_2, C-11), 14.45 (CH_3, C-18), 13.82 (CH_3, C-19).

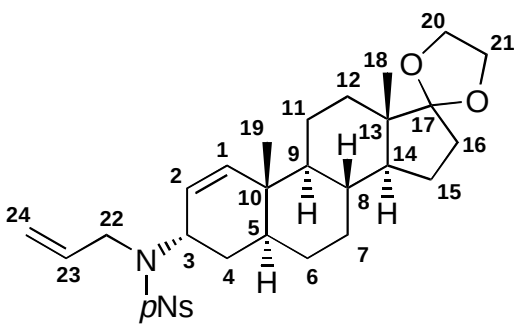
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3389 (br), 3023 (w), 2970 (s), 2939 (s), 2923 (s), 2871 (s), 2675 (w), 1720 (m), 1678 (m), 1469 (m), 1454 (m), 1444 (m), 1379 (m), 1340 (m), 1306 (m), 1280 (m), 1259 (m), 1209 (m), 1169 (s), 1118 (s), 1110 (s), 1056 (s), 1036 (s), 1015 (s), 993 (m), 980 (m), 953 (m), 919 (m), 902 (m), 882 (w), 833 (w), 782 (w), 752 (m), 722 (w), 698 (w).

MS (150 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 372 (4) [M^+], 346 (1), 330 (4), 314 (1), 287 (1), 269 (1), 252 (1), 237 (1), 219 (1), 200 (1), 179 (1), 165 (2), 149 (2), 123 (4), 111 (6), 100 (10), 99 (100), 83 (8), 81 (9).

HR-MS ($C_{24}H_{36}O_3$, M^+): ber. 372.2664, gef. 372.2664.

$[\alpha]_D^{20}$ = - 62.7 ° (c = 0.75, $CHCl_3$).

_N_-Allyl-_N_-[(3_S_,5_S_,8_R_,9_S_,10_S_,13_S_,14_S_)-10,13-dimethyl-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14, 15,16-tetradecahydrocyclopenta[_a_]phenanthren-17-(1,2-ethandiyl-ketal)-3-yl]-4-nitro-benzensulfonamid (90)



Zu einer Lösung von 150 mg (0.45 mmol) **84**, 154 mg (0.59 mmol) Triphenylphosphin und 143 mg (0.59 mmol) *N*-3-Propenyl-*N*-4-nitrobenzensulfonamid **75** in 5 ml THF wurden bei RT und unter Inertgasatmosphäre 112 mg (0.55 mmol) DIAD über einen Zeitraum von 10

min unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wurde 72 h bei RT gerührt, vollständig eingeengt, in CH_2Cl_2 aufgenommen, über Kieselgel filtriert, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 3:1). Ausbeute: 115 mg (46%), farbloser Feststoff.

R_f = 0.41 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.34 (d, *J* = 9 Hz, 2H, arom. H), 8.00 (d, *J* = 9 Hz, 2H, arom. H), 6.16 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 2 Hz,1H, H-1), 5.90-5.68 (m, 1H, H-23), 5.26-5.07 (m, 2H, H-24), 4.98 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 3.2 Hz, 1H, H-2), 4.46-4.36 (m, 1H, H-3), 4.02-3.84 (m, 6H, H-20, H-21 und H-22), 2.05-0.70 (m, 18H), 0.82 (s, 3H, H-18), 0.73 (s, 3H, H-19).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 149.61 (arom. C_q), 146.96 (arom. C_q), 142.43 (olef. CH, C-1), 135.36 (olef. CH, C-23), 128.07 (arom. C-H), 124.16 (arom. C-H), 122.72 (olef. CH, C-2), 119.02 (C_q, C-17), 117.19 (olef. CH_2, C-24), 65.00 (CH_2, C-20 oder C-21), 64.34 (CH_2, C-20 oder C-21), 51.75 (CH, C-3), 50.55 (CH, C-9 oder C-14), 50.170 (CH, C-9 oder C-14), 47.35 (CH_2, C-22), 45.82 (C_q, C-13), 39.86 (CH, C-5), 36.54 (C_q, C-10), 35.58 (CH, C-8), 33.97 (CH_2, C-4), 32.43 (CH_2, C-16), 30.91 (CH_2, C-7 oder C-12), 30.41 (CH_2, C-7 oder C-12), 27.19 (CH_2, C-6), 22.39 (CH_2, C-15), 20.25 (CH_2, C-11), 14.32 (CH_3, C-18), 13.72 (CH_3, C-19).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3518 (br), 3104 (w), 3079 (w), 3023 (w), 2972 (m), 2942 (m), 2878 (m), 1704 (w), 1640 (w), 1606 (w), 1588 (w), 1530 (s), 1471 (w), 1452 (w), 1400 (m), 1377 (m), 1349 (s), 1308 (m), 1249 (m), 1228 (w), 1208 (w), 1161 (s), 1107 (m), 1089 (m), 1066 (m), 1037 (m), 1013 (m), 992 (w), 981 (w), 962 (m), 953 (m), 927 (m), 902 (m), 882 (w), 859 (m), 850 (m), 800 (w), 763 (w), 741 (m), 728 (w), 686 (m).

MS (200 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 556 (7) [M^+], 541 (3), 492 (<1), 449 (<1), 410 (<1), 393 (<1), 370 (9), 354 (1), 315 (2), 294 (2), 253 (2), 185 (1), 147 (2), 109 (4), 105 (5), 99 (100), 81 (10).

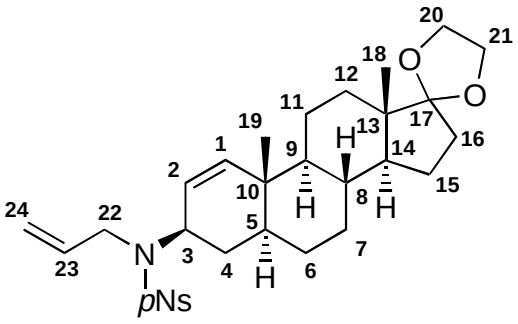
HR-MS ($C_{30}H_{40}N_2O_6S$, M^+): ber. 556.2607, gef. 556.2609.

CHN-Analyse ($C_{30}H_{40}O_6S$): **ber.** C 64.72, H 7.24, N 5.03
gef. C 64.14, H 7.12, N 4.85

Smp.: 172-179°C.

$[\alpha]_D^{20}$ = - 65.6 ° (c = 0.90, $CHCl_3$).

***N*-Allyl-*N*-[(3*R*,5*S*,8*R*,9*S*,10*S*,13*S*,14*S*)-10,13-dimethyl-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14, 15,16-tetradecahydrocyclopenta[*a*]phenanthren-17-(1,2-ethandiyl-ketal)-3-yl]-4-nitro-benzensulfonamid (92)**



Zu einer Lösung von 150 mg (0.45 mmol) **87**, 154 mg (0.59 mmol) Triphenylphosphin und 143 mg (0.59 mmol) *N*-3-Propenyl-*N*-4-nitrobenzen-sulfonamid **75** in 5 ml THF wurden bei RT und unter Inertgas-atmosphäre 112 mg (0.115 ml, 0.55 mmol) DIAD über einen Zeitraum von 10 min unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wurde 72 h bei RT gerührt, vollständig eingeengt, in CH_2Cl_2 aufgenommen, über Kieselgel filtriert, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 3:1). Ausbeute: 115 mg (41%), farbloser Feststoff.

R_f = 0.42 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.33 (d, *J* = 8.75 Hz, 2H, arom. H), 8.00 (d, *J* = 8.75 Hz, 2H, arom. H), 5.95 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 2 Hz, 1H, H-1), 5.89-5.70 (m, 1H, H-23), 5.29-5.06 (m, 2H, H-24), 4.87 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-2), 4.64-4.50 (m, 1H, H-3), 3.96-3.74 (m, 6H, H-20, H-21 und H-22), 3.63 (dd, *J* = 16.5 Hz, *J* = 6,5 Hz, 1H, H-22), 2.03-0.71 (m, 18H), 0.82 (s, 3H, H-18), 0.81 (s, 3H, H-19).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 149.81 (arom. C_q), 147.18 (arom. C_q), 141.45 (olef. CH, C-1), 135.48 (olef. CH, C-23), 128.24 (arom. C-H), 124.30 (arom. C-H), 124.20 (olef. CH, C-2), 119.22 (C_q, C-17), 117.66 (olef. CH_2, C-24), 65.16 (CH_2, C-20 oder C-21), 64.51 (CH_2, C-20 oder C-21), 57.44 (CH, C-3), 50.79 (CH, C-9 oder C-14), 50.25 (CH, C-9 oder C-14), 46.98 (CH_2, C-22), 45.99 (C_q, C-13), 44.09 (CH, C-5), 37.56 (C_q, C-10), 35.74 (CH, C-8), 34.14 (CH_2, C-4), 31.32 (CH_2, C-16), 30.94 (CH_2, C-7 oder C-12), 30.53 (CH_2, C-7 oder C-12), 27.78 (CH_2, C-6), 22.51 (CH_2, C-15), 20.56 (CH_2, C-11), 15.35 (CH_3, C-18), 14.48 (CH_3, C-19).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3104 (w), 3079 (w), 3021 (w), 2973 (m), 2940 (m), 2867 (m), 1705 (w), 1642 (w), 1606 (w), 1588 (w), 1531 (s), 1471 (w), 1457 (m), 1437(w), 1418 (w), 1400 (m), 1349 (s), 1308 (m), 1210 (w), 1168 (s), 1106 (m), 1090 (m), 1066 (m), 1055 (m), 1035 (m), 1013 (m), 992 (w), 981 (w), 954 (m), 927 (m), 883 (m), 867 (m), 855 (m), 843 (w), 805 (w), 747 (m), 740 (m), 730 (m), 707 (w), 686 (m), 656 (w).

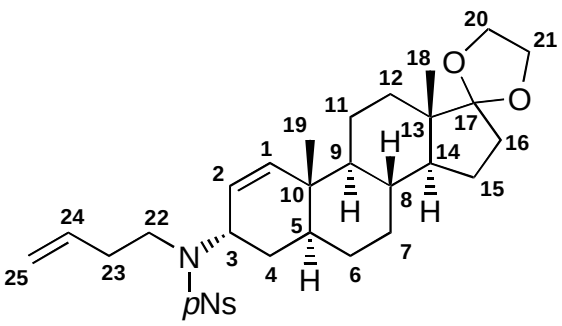
MS (200 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 556 (3) [M^+], 541 (4), 492 (2), 449 (<1), 407 (<1), 386 (<1), 369 (27), 354 (1), 315 (1), 294 (4), 253 (1), 230 (2), 209 (1), 185 (1), 147 (2), 119 (2), 105 (5), 99 (100), 86 (6).

HR-MS ($C_{30}H_{40}N_2O_6S$, M^+): ber. 556.2607, gef. 556.2613.

Smp.: 199°C.

$[\alpha]_D^{20}$ = + 39.6 ° (c = 0.76, $CHCl_3$).

***N*-(But-3-enyl)-*N*-[(3*S*,5*S*,8*R*,9*S*,10*S*,13*S*,14*S*)-10,13-dimethyl-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16-tetradecahydrocyclopenta[*a*]phenanthren-17-(1,2-ethandiyl-ketal)-3-yl]-4-nitro-benzensulfonamid (91)**



Zu einer Lösung aus 150 mg (0.45 mmol) **84**, 154 mg (0.59 mmol) Triphenylphosphin und 151 mg (0.59 mmol) *N*-3-Butenyl-*N*-4-nitrobenzen-sulfonamid **89** in 5 ml THF wurden bei RT und unter Inertgasatmosphäre 112 mg (0.55 mmol) DIAD über einen Zeitraum von 10 min unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wurde 72 h bei RT gerührt, vollständig eingeengt, in CH_2Cl_2 aufgenommen, über Kieselgel filtriert, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 3:1). Ausbeute: 115 mg (56%), farbloser Feststoff.

R_f = 0.41 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.34 (d, *J* = 9 Hz, 2H, arom. H), 8.07 (d, *J* = 9 Hz, 2H, arom. H), 6.15 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 2 Hz, 1H, H-1), 5.87-5.60 (m, 1H, H-24), 5.10-5.02 (m, 2H, H-25), 4.95 (dd, *J* = 12 Hz, *J* = 2 Hz, 1H, H-2), 4.37 (d, *J* = 7.5 Hz 1H, H-3), 3.96-3.79 (m, 4H, H-20, H-21), 3.23-3.19 (m, 2H, H-23), 2.58-2.48 (m, 1H, H-22), 2.38-2.28 (m, 1H, H-22), 2.00-0.75 (m, 18H), 0.84 (s, 3H, H-18), 0.74 (s, 3H, H-19).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 149.81 (arom. C_q), 146.93 (arom. C_q), 142.9 (olef. CH, C-1), 134.40 (olef. CH, C-24), 128.11 (arom. C-H), 124.36 (arom. C-H), 123.19 (olef. CH, C-2), 119.23 (C_q, C-17), 117.34 (olef. CH_2, C-25), 65.18 (CH_2, C-20 oder C-21), 64.52 (CH_2, C-20 oder C-21), 51.71 (CH, C-3), 50.80 (CH, C-9 oder C-14), 50.33 (CH, C-9 oder C-14), 46.00 (C_q, C-13), 44.91 (CH_2, C-23), 40.50 (CH, C-5), 36.78 (C_q, C-10), 36.23 (CH_2, C-22), 35.77 (CH, C-8), 34.15 (CH_2, C-4), 32.73 (CH_2, C-16), 31.11 (CH_2, C-7 oder C-12), 30.55 (CH_2, C-7 oder C-12), 27.56 (CH_2, C-6), 22.57 (CH_2, C-15), 20.41 (CH_2, C-11), 14.49 (CH_3, C-18), 13.90 (CH_3, C-19).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3104 (w), 3075 (w), 3021 (w), 2973 (m), 2943 (m), 2876 (m), 1734 (w), 1700 (w), 1675 (w), 1641 (w), 1606 (w), 1531 (s), 1454 (m), 1400 (m), 1378 (m), 1349 (s), 1308 (m), 1281, (w), 1234 (w), 1208 (w), 1167 (s), 1107 (m), 1088 (m), 1065 (m), 1036 (m), 1013 (m), 994 (m), 964 (m), 953 (m), 937 (m), 905 (m), 883 (w), 872 (m), 854 (m), 805 (w), 760 (m), 747 (m), 739 (m), 723 (w), 686 (m), 651(w).

MS (210 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 570 (2) [M^+], 529 (1), 506 (1), 465 (1), 438 (<1), 392 (<1), 384 (4), 383 (1), 336 (1), 315 (78), 308 (4), 267 (2), 253 (9), 229 (2), 185 (6), 178 (51), 165 (4), 147 (3), 121 (7), 99 (100), 93 (7), 79 (6).

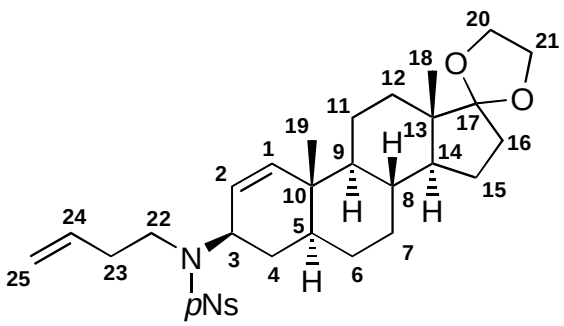
HR-MS ($C_{31}H_{42}N_2O_6S$, M^+): ber. 570.2764, gef. 570.2759.

CHN-Analyse ($C_{31}H_{42}O_6S$): **ber.** C 65.24, H 7.42, N 4.91
gef. C 64.99, H 7.41, N 4.70

Smp.: 66-70°C.

$[\alpha]_D^{20}$ = - 34.9 ° (c = 0.84, $CHCl_3$).

***N*-(But-3-enyl)-*N*-[(3*R*,5*S*,8*R*,9*S*,10*S*,13*S*,14*S*)-10,13-dimethyl-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16-tetradecahydrocyclopenta[*a*]phenanthren-17-(1,2-ethandiyl-ketal)-3-yl]-4-nitro-benzensulfonamid (93)**



Zu einer Lösung von 150 mg (0.45 mmol) **87**, 154 mg (0.59 mmol) Triphenylphosphin und 151 mg (0.59 mmol) *N*-3-Butenyl-*N*-4-nitrobenzen-sulfonamid **89** in 5 ml THF wurden bei RT und unter Inertgasatmosphäre 112 mg (0.55 mmol) DIAD über einen Zeitraum von 10 min unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wurde 72 h bei RT gerührt, vollständig eingeengt in CH_2Cl_2 aufgenommen, über Kieselgel filtriert, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 3:1). Ausbeute: 96 mg (37%), farbloser Feststoff.

R_f = 0.38 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.35 (d, *J* = 9 Hz, 2H, arom. H), 8.03 (d, *J* = 9 Hz, 2H, arom. H), 5.97 (d, *J* = 9 Hz, 1H, H-1), 5.78-5.68 (m, 1H, H-24), 5.10-5.03 (m, 2H, H-25), 4.88 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-2), 4.53 (t, *J* = 8.5 Hz, 1H, H-3), 3.95-3.70 (m, 4H, H-20, H-21), 3.25-3.03 (m, 2H, H-23), 2.58-2.45 (m, 1H, H-22), 2.45-2.35 (m, 1H, H-22), 2.00-0.75 (m, 18H), 0.86 (s, 3H, H-18), 0.83 (s, 3H, H-19).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 149.84 (arom. C_q), 146.92 (arom. C_q), 141.25 (olef. CH, C-1), 134.51 (olef. CH, C-24), 128.19 (arom. C-H), 124.39 (arom. C-H), 124.36 (olef. CH, C-2), 119.22 (C_q, C-17), 117.18 (olef. CH_2, C-25), 65.16 (CH_2, C-20 oder C-21), 64.52 (CH_2, C-20 oder C-21), 57.34 (CH, C-3), 50.81 (CH, C-9 oder C-14), 50.24 (CH, C-9 oder C-14), 45.99 (C_q, C-13), 44.39 (CH_2, C-23), 44.02 (CH, C-5), 37.56 (C_q, C-10), 36.13 (CH_2, C-22), 35.74 (CH, C-8), 34.15 (CH_2, C-4), 31.19 (CH_2, C-16), 30.92 (CH_2, C-7 oder C-12), 30.53 (CH_2, C-7 oder C-12), 27.80 (CH_2, C-6), 22.51 (CH_2, C-15), 20.55 (CH_2, C-11), 15.51 (CH_3, C-18), 14.48 (CH_3, C-19).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3104 (w), 3076 (w), 3023 (w), 2973 (m), 2940 (m), 2870 (m), 1700 (w), 1675 (w), 1641 (w), 1606 (m), 1531 (s), 1453 (m), 1400 (m), 1349 (s), 1308 (m), 1281, (m), 1234 (m), 1211 (m), 1167 (s), 1106 (m), 1089 (m), 1065 (m), 1055 (m), 1035 (m), 1013 (m), 994 (m), 953 (m), 920 (m), 884 (m), 874 (m), 855 (m), 819 (w), 783 (w), 746 (m), 739 (m), 728 (m), 700 (w), 686 (m), 661(w).

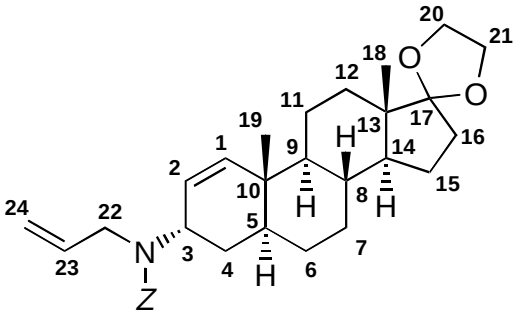
MS (210 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 570 (1) [M^+], 529 (<1), 506 (1), 465 (1), 435 (<1), 392 (<1), 384 (4), 346 (2), 315 (63), 271 (1), 253 (6), 233 (2), 185 (6), 178 (50), 148 (28), 121 (39), 99 (100), 91 (36).

HR-MS ($C_{31}H_{42}N_2O_6S$, M^+): ber. 570.2764, gef. 570.2769.

Smp.: 63-76°C.

$[\alpha]_D^{20}$ = + 38.6 ° (c = 0.77, $CHCl_3$).

***N*-(Prop-2-enyl)-*N*-[(3*R*,5*S*,8*R*,9*S*,10*S*,13*S*,14*S*)-10,13-dimethyl-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16-tetradecahydrocyclopenta[*a*]phenanthren-17-(1,2-ethandiyl-ketal)-3-yl]-benzyloxycarbonylamid (94)**



Zu einer Suspension von 100 mg (0.18 mmol) **90**, 125 mg (0.90 mmol) K_2CO_3 in 3 ml abs. DMF wurden unter Rühren 40 mg (0.36 mmol) Thiophenol zugetropft. Die Lösung wurde 1 h bei 70°C gerührt, dann auf 0°C gekühlt und unter starkem Rühren tropfenweise mit 66 mg (0.39 mmol) Z-Cl versetzt. Nach zweistündigem Rühren wurden 10 ml Wasser und 10 ml MTBE zugesetzt, die organischen Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 10 ml MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, dann über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 3:1). Ausbeute: 84 mg (92%), schwachgelbes Öl.

R_f = 0.53 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (Rotamerengemisch) δ (ppm) = 7.39-7.25 (m, 5H, arom. H), 6.23-6.10 (m, 1H, H-1), 5.88-5.75 (m, 1H, H-24), 5.40 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 3 Hz, 1H, H-2), 5.20-4.99 (m, 4H, H-24 und CH_2-O), 4.71-4.63 (m, 0.6H, H-3), 4.57-4.49 (m, 0.4H, H-3), 3.97-3.80 (m, 6H, H-20, H-21 und H-22), 2.01-1.14 (m, 18H), 0.85 (s, 3H, H-18), 0.79 (s, 3H, H-19).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): (Rotamerengemisch) δ (ppm) = 156.13 (C=O), 141.11, 140.60 (olef. CH, C-1), 136.89, 136.84 (olef. C_q), 136.17, 135.66 (olef. C-H, C-1), 128.39 (arom. C-H), 127.80 (arom. CH), 127.71, 127.56 (arom. CH), 124.01 (olef. C-H, C-2), 119.27 (C_q, C-17), 115.27 (olef. CH_2, C-24), 67.02 (CH_2, Ar-CH_2), 65.18 (CH_2, C-20 oder C-21), 64.52 (CH_2, C-20 oder C-21), 51.00 (CH, C-3), 50.43 (CH, C-9 oder C-14), 50.11 (CH, C-9 oder C-14), 47.51, 46.67 (CH_2, C-22), 46.01, 46.02 (C_q, C-13), 40.31, 40.07 (CH, C-5), 37.15, 37.07 (C_q, C-10), 35.87, 35.78 (CH, C-8), 34.17 (CH_2, C-4), 32.80 (CH_2, C-16), 31.19 (CH_2, C-7 oder C-12), 30.75, 30.66 (CH_2, C-7 oder C-

12), 27.63 (CH_2, C-6), 22.60 (CH_2, C-15), 20.59, 20.51, 20.36 (CH_2, C-11), 14.52 (CH_3, C-18), 14.02, 13.91 (CH_3, C-19).

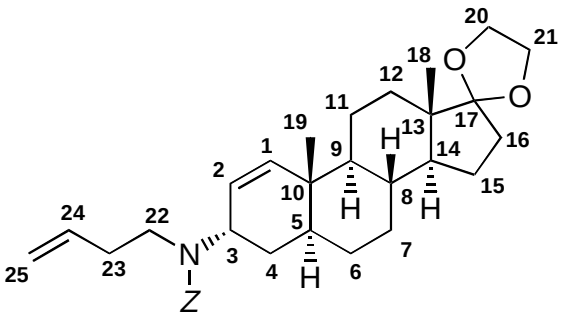
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3066 (w), 3026 (w), 2970 (m), 2941 (m), 2876 (m), 1739 (w), 1696 (vs), 1646 (w), 1586 (w), 1539 (w), 1498 (w), 1469 (m), 1451 (m), 1407 (m), 1378 (m), 1350 (m), 1326 (m), 1306 (m), 1283 (m), 1256 (m), 1227 (m), 1193 (m), 1169 (m), 1137 (m), 1118 (m), 1085 (m), 1064 (m) 1047 (m), 1035 (m), 1015 (m), 992 (m), 968 (m), 921 (m), 903 (m), 882 (w), 769 (m), 754 (m), 698 (m), 653 (w).

MS (180 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 505 (6) [M^+], 490 (2), 446 (2), 420 (1), 414 (95), 407 (3), 372 (2), 370 (54), 354 (1), 314 (6), 308 (2), 259 (2), 251 (4), 247 (2), 199 (2), 185 (4), 152 (3), 149 (8), 119 (4), 105 (10), 99 (89), 91 (100).

HR-MS ($C_{32}H_{43}NO_4$, M^+): ber. 505.3292, gef. 505.3199.

$[\alpha]_D^{20}$ = - 18.0 ° (c = 1.25, $CHCl_3$).

***N*-(But-3-enyl)-*N*-[(3*R*,5*S*,8*R*,9*S*,10*S*,13*S*,14*S*)-10,13-dimethyl-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16-tetradecahydrocyclopenta[*a*]phenanthren-17-(1,2-ethandiyl-ketal)-3-yl]-benzyloxycarbonylamid (95)**



Zu einer Suspension von 100 mg (0.18 mmol) **91**, 125 mg (0.90 mmol) K_2CO_3 in 3 ml abs. DMF wurden unter Rühren 40 mg (0.36 mmol) Thiophenol zugetropft. Die Lösung wurde 1 h bei 70°C gerührt, dann auf 0°C gekühlt und unter starkem Rühren tropfenweise mit 66 mg (0.39 mmol) Z-Cl versetzt. Nach zweistündigem Rühren wurden 10 ml Wasser und 10 ml MTBE zugesetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrigen Phase zweimal mit je 10 ml MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, dann über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand

wurde flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 3:1). Ausbeute: 92 mg (98%), schwachgelbes Öl.

R_f = 0.58 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): (Rotamerengemisch) δ (ppm) = 7.41-7.25 (m, 5H, arom. H), 6.23-5.99 (m, 1H, H-1), 5.83-5.63 (m, 1H, H-24), 5.40 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 3 Hz, 1H, H-2), 5.20-5.19 (s, 2H, CH_2-O oder H-25), 5.19-4.93 (m, 2H, CH_2O oder H25), 4.70-4.61 (m, 0.6H, H-3), 4.53-4.45 (m, 0.4H, H-3), 3.96-3.81 (m, 4H, H-20, H-21), 3.37-3.20 (m, 2H, H-23), 2.39-2.18 (m, 2H, H-22), 2.01-1.16 (m, 18H), 0.86 (s, 3H, H-18), 0.79 (s, 3H, H-19).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): (Rotamerengemisch) δ (ppm) = 156.17 (C=O), 140.77, 140.32 (olef. CH, C-1), 136.93 (olef. C_q), 135.60, 135.39 (olef. C-H, C-1), 128.43 (arom. C-H), 127.86 (arom. CH), 127.78 (arom.CH), 124.35 (olef. C-H, C-2), 119.33 (C_q, C-17), 116.37 (olef. CH_2, C-24), 66.93 (CH_2, Ar-CH_2), 65.18 (CH_2, C-20 oder C-21), 64.53 (CH_2, C-20 oder C-21), 51.00, 50.86 (CH, C-3), 50.41 (CH, C-9 oder C-14), 49.88 (CH, C-9 oder C-14), 46.07, 46.03 (C_q, C-13), 44.89, 43.89 (CH_2, C-22), 40.61, 40.32 (CH, C-5), 37.06 (C_q, C-10), (CH_2, C-22), 35.88, 35.81, 35.18 (CH, C-8), 34.19 (CH_2, C-4), 33.54, 33.01 (CH_2, C-16), 31.22 (CH_2, C-7 oder C-12), 30.66 (CH_2, C-7 oder C-12), 27.76, 27.62 (CH_2, C-6), 22.60 (CH_2, C-15), 20.50 (CH_2, C-11), 14.52 (CH_3, C-18), 14.04, 13.94 (CH_3, C-19).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3066 (w), 3026 (w), 2970 (m), 2941 (s), 2876 (m), 2859 (m), 1740 (m), 1695 (vs), 1641 (m), 11607 (w), 1586 (w), 1540 (w), 1498 (w), 1454 (m), 1413 (s), 1377 (m), 1369 (m), 1341 (m), 1292 (s), 1269 (m), 1218 (m), 1169 (m), 1155 (m), 1138 (m), 1119 (m), 1084 (m), 1065 (m) 1047 (m), 1035 (m), 1014 (m), 993 (m), 968 (m), 953 (m), 907 (m), 883 (w), 768 (m), 751 (m), 698 (m), 652 (m).

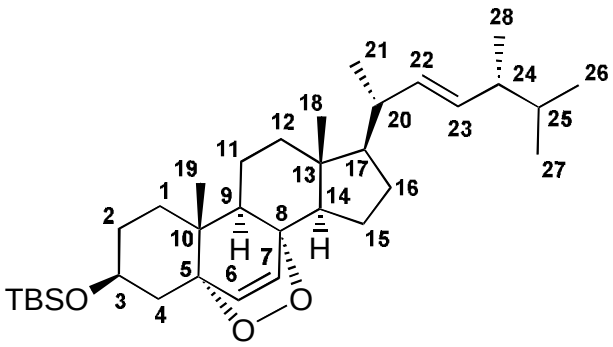
MS (170 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 519 (4) [M^+], 505 (1), 478 (50), 475 (1), 434 (10), 428 (29), 414 (13), 385 (4), 384 (15), 370 (9), 342 (2), 315 (78), 299 (1), 271 (10), 253 (21), 229 (6), 203 (3), 185 (7), 161 (3), 145 (4), 120 (8), 105 (10), 99 (88), 91 (100).

HR-MS ($C_{33}H_{45}NO_4S$, M^+): ber. 519.3349, gef. 519.3344.

$[\alpha]_D^{20}$ = - 22.0 ° (c = 1.13, $CHCl_3$).

2.7 Versuchsvorschriften zu Kapitel 2.3.3

(5*S*,8*S*,9*R*,10*R*,13*R*,14*R*,17*R*)-3-(ter-Butyl-dimethyl-silanoxy)-10,13-dimethyl-17-((1*R*,4*R*)-(E)-1,4,5,trimethyl-hex-2-enyl)-5,8-epidioxy-1,2,3,4,9,10,11,12,13,14,15, 16,17-dodecahydro-2H-cyclopenta[*a*]phenanthren (97)



1.000 g (1.96 mmol) **96** und eine Spatelspitze *meso*-Tetraphenylporphyrin wurden in 160 ml siedendem Ethanol gelöst. Anschließend wurde 3 h lang unter Bestrahlung durch eine 500W Wolframlampe Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Danach wurde die Lösung abgekühlt, einrotiert und der resultierende Feststoff in Ethanol mehrfach umkristallisiert. Ausbeute: 516 mg (49%) farblose Kristalle.

R_f = 0.81 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.49 (d, *J* = 9 Hz, 1H, H-7), 6.23 (d, *J* = 9 Hz, 1H, H-6), 5.29-5.05 (m, 2H, H-22 und H-23), 4.05-3.80 (m, 1H, H-3), 2.13-0.73 (m, 20H), 0.99 (d, *J* = 6,5 Hz, 3H, H-21), 0.90 (d, *J* = 7 Hz, 3H, H-28), 0.87 (s, 15H, H-19 und Si-C(CH_3)$_3$), 0.84 (d, *J* = 3 Hz, 3H, H-27), 0.81 (s, 3H, H-18), 0.80 (d, *J* = 3 Hz, 3H, H-26), 0.04 (s, 6H, Si-CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 139.65 (olef. CH, C-6 oder C-7), 135.13 (olef. CH, C-23), 132.38 (olef. CH, C-22), 131.46 (olef. CH, C-6 oder C-7), 73.87 (C_q, C-5 oder C-8), 72.62 (C_q, C-5 oder C-8), 67.89 (CH, C-3), 56.24 (CH, C-17), 55.81 (CH, C-14), 48.65 (CH, C-9), 43.62 (C_q, C-13), 42.82 (CH, C-24), 42.46 (CH_2, C-4), 40.89 (C_q, C-10), 40.29 (CH, C-20), 36.15 (CH_2, C-12), 33.05 (CH_2, C-1), 32.83 (CH, C-25), 31.05 (CH_2, C-2), 27.96 (CH_2, C-16), 25.96 (CH_3, Si-C(*C*H_3)$_3$), 22.52 (CH_2, C-15), 20.93 (CH_3, C-21), 20.85 (CH_2, C-11), 19.95 (CH_3, C-26 oder C-27), 19.88 (CH_3, C-26 oder C-27), 19.62 (CH_3, C-28), 18.23 (C_q, Si-*C*(CH_3)$_3$), 17.62 (CH_3, C-19), 15.60 (CH_3, C-18), -4.55, -4.63 (CH_3, Si-*C*H_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3420 (br), 3070 (w), 2967 (s), 2954 (s), 2933 (s), 2886 (m), 2866 (m), 2857 (m), 1735 (w), 1707 (w), 1596 (w), 1472 (m), 1458 (m), 1438 (m), 1381 (m), 1376 (m), 1371 (m), 1360 (m), 1307 (w), 1299 (w), 1257 (m), 1248 (m), 1223 (w), 1173 (w), 1151 (m), 1130 (w), 1104 (m), 1087 (s), 1076 (m), 1063 (m), 1035 (m), 1016 (w), 1006 (w), 982 (w), 965 (m), 953 (m), 936 (m), 918 (m), 871 (m), 865 (m), 836 (s), 817 (m), 797 (m), 774 (s), 726 (w), 717 (w), 697 (w), 672 (w), 657 (w).

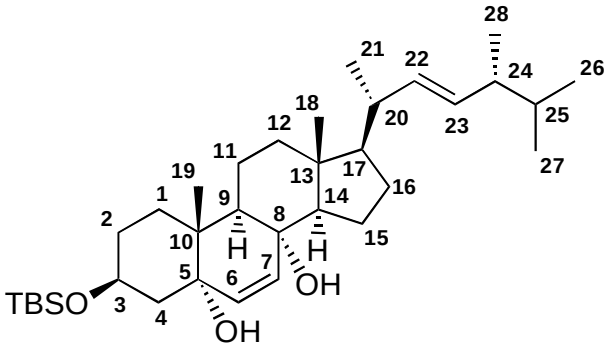
MS (180 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 527 (2) [M^+-CH_3], 510 (100), 485 (11), 467 (1), 453 (4), 411 (1), 393 (1), 377 (18), 363 (63), 337 (50), 327 (1), 285 (1), 267 (2), 251 (14), 225 (3), 211 (10), 185 (5), 157 (7), 119 (10), 95 (10), 73 (21), 69 (51), 55 (23).

HR-MS ($C_{33}H_{55}O_3Si$, M^+-CH_3): ber. 527.3920, gef. 527.3911.

CHN-Analyse ($C_{34}H_{58}O_3$): **ber.** C 75.22, H 10.77
gef. C 75.20, H 10.53

Smp.: 215°C.

(5*S*,8*S*,9*R*,10*R*,13*R*,14*R*,17*R*)-3-(ter-Butyl-dimethyl-silanoxy)-10,13-dimethyl-17-((1*R*,4*R*)-(E)-1,4,5,trimethyl-hex-2-enyl)-1,2,3,4,9,10,11,12,13,14,15,16,17-dodeca-hydro-2H-cyclopenta[*a*]phenanthren-5-8-diol (98)



500 mg (0,92 mmol) **97** wurden mit 1.25 g (19.12 mmol) Zinkpulver in eine Lösung aus 5.87 g Natrium-hydroxid in 150 ml abs. Ethanol gegeben. Anschließend wurde die Mischung 3 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, die Lösung kalt filtriert, der Rückstand mit Ethanol, CH_2Cl_2 und MTBE gewaschen, das Filtrat einrotiert und der resultierende Feststoff in Ethanol mehrfach umkristallisiert. Ausbeute: 501 mg (>99%) farblose Kristalle.

R_f = 0.56 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.10 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-7), 5.99 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-6), 5.29-5.05 (m, 2H, H-22 und H-23), 4.22-4.00 (m, 1H, H-3), 2.08-0.56 (m, 20H), 1.00 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, H-21), 0.99-0.97 (m, 6H, H-19 und H-28), 0.90 (s, 9H, Si-C(CH_3)$_3$), 0.85 (d, *J* = 3 Hz, 3H, H-27), 0.81 (d, *J* = 3 Hz, 3H, H-26), 0.68 (s, 3H, H-18), 0.08 (s, 6H, Si-CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 139.65 (olef. CH, C-6 oder C-7), 135.13 (olef. CH, C-23), 132.38 (olef. CH, C-22), 131.46 (olef. CH, C-6 oder C-7), 73.87 (C_q, C-5 oder C-8), 72.62 (C_q, C-5 oder C-8), 67.89 (CH, C-3), 56.24 (CH, C-17), 55.81 (CH, C-14), 48.65 (CH, C-9), 43.62 (C_q, C-13), 42.82 (CH, C-24), 42.46 (CH_2, C-4), 40.89 (C_q, C-10), 40.29 (CH, C-20), 36.15 (CH_2, C-12), 33.05 (CH_2, C-1), 32.83 (CH, C-25), 31.05 (CH_2, C-2), 27.96 (CH_2, C-16), 25.96 (CH_3, Si-C(*C*H_3)$_3$), 22.52 (CH_2, C-11), 20.93 (CH_3, C-21), 20.85 (), 19.95 (CH_3, C-26 oder C-27), 19.88 (CH_3, C-26 oder C-27), 19.62 (CH_3, C-28), 18.23 (C_q, Si-*C*(CH_3)$_3$), 17.62 (CH_3, C-19), 15.60 (CH_3, C-18), -4.55, -4.63 (CH_3, Si-*C*H_3).

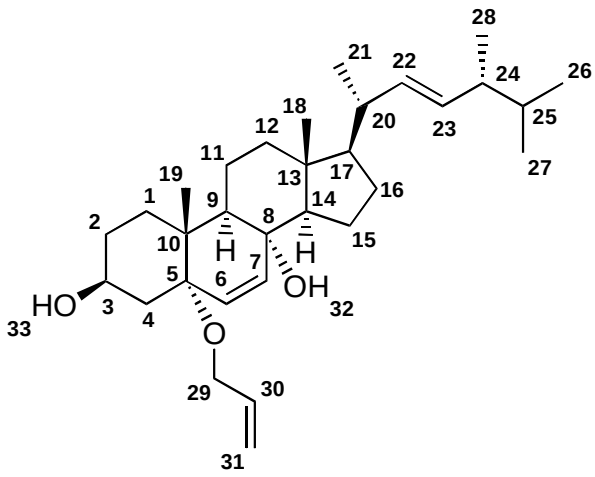
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3344 (br), 3181 (br), 3032 (w), 2954 (s), 2928 (s), 2870 (m), 2856 (m), 1718 (w), 1608 (w), 1471 (m), 1461 (m), 1370 (m), 1293 (w), 1255 (m), 1249 (m), 1149 (m), 1118 (m), 1099 (m), 1064 (m), 1005 (m), 963 (m), 930 (m), 875 (m), 862 (m), 835 (s), 774 (s), 675 (w), 655 (m).

MS (200 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 526 (12) [M^+-H_2O], 508 (47), 493 (9), 469 (15), 451 (17), 400 (2), 394 (8), 377 (32), 376 (38), 361 (20), 335 (6), 227 (2), 269 (8), 251 (100), 237 (11), 209 (12), 197 (15), 185 (11), 157 (15), 125 (20), 95 (10), 81 (18).

HR-MS ($C_{34}H_{58}O_2Si$, M^+-H_2O): ber. 526.4206, gef. 526.4200.

Smp.: 176°C.

(3*S*,5*S*,8*S*,9*R*,10*R*,13*R*,14*R*,17*R*)-5-Allyloxy-10,13-dimethyl-17-((1*R*,4*R*)-(E)-1,4,5, trimethyl-hex-2enyl)-1,2,3,4,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-cyclopenta-[*a*]phenanthren-3-8-diol (99)



Zu einer Lösung von 300 mg (0.55 mmol) **98** und 159 mg (0,111 ml, 1.31 mmol) Allylbromid in 5 ml THF wurden bei RT und unter Inertgasatmosphäre 32 mg (1.33 mmol) Natriumhydrid unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wurde 16 h bei RT gerührt, auf 0°C gekühlt, mit 2 ml Wasser versetzt und dreimal mit MTBE ausgeschüttelt und einrotiert. Der Rückstand wurde in 1 ml THF gelöst und tropfenweise mit 1.65 ml 1M TBAF-Lösung in THF versetzt. Die Lösung wurde 5 h bei RT gerührt, mit CH_2Cl_2, Wasser und danach mit gesättigter NaCl-Lösung versetzt, geschüttelt und die Phasen getrennt, die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 3:2). Ausbeute: 254 mg (98%), farbloser Feststoff.

R_f = 0.39 (SiO_2, CH/MTBE 3:2)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.28 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-6 oder H-7), 5.91-5.82 (m, 1H, H-30), 5.74 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-6 oder H-7), 5.30 (s, 1H, H-32 oder H-33), 5.29 (d, *J* = 17 Hz, 1H, H-31), 5.25-5.10 (m, 2H, H-23 und H-24), 5.12 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-31), 4.03-3.97 (m, 1H, H-29), 3.92-3.81 (m, 2H, H-3 und H-29), 3.67 (s, 1H, H-32 oder H-33), 2.29 (dd, *J* = 14 Hz, *J* = 4 Hz, 1H, H-4), 2.22 (d, *J* = 8 Hz, 1H, H-14), 2.07-0.55 (m, 18H), 0.99 (s, 3H, H-19), 0.97 (d, *J* = 6 Hz, 3H, H-21), 0.91 (d, *J* = 7 Hz, 3H, H-28), 0.85-0.80 (m, 6H, H-26 und H-27), 0.70 (s, 3H, H-18).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 136.36 (olef. CH, C-6 oder C-7), 135.29 (olef. CH, C-23), 134.19 (olef. CH, C-30), 132.25 (olef. CH, C-22), 131.74 (olef. CH, C-6 oder C-7), 116.02 (olef. CH_2, C-31), 78.75 (C_q, C-5 oder C-8), 70.53 (C_q, C-5 oder C-8), 66.79 (CH, C-3), 61.71 (CH_2, C-29), 56.50 (CH, C-17), 53.44 (CH, C-14), 50.22 (CH, C-9), 44.95 (C_q, C-13), 42.83 (CH, C-24), 40.44 (CH, C-20), 40.11 (C_q, C-10), 35.51 (CH_2, C-4), 35.39 (CH_2, C-12), 33.01 (CH, C-25), 32.73 (CH_2, C-1), 30.78 (CH_2, C-2), 28.07 (CH_2, C-16), 20.85 (CH_3, C-21), 20.25 (CH_2, C-11 oder 15), 20.20 (CH_2, C-11 oder C-15), 19.94 (CH_3, C-26 oder C-27), 19.62 (CH_3, C-26 oder C-27), 19.26 (CH_3, C-19), 17.64 (CH_3, C-28), 17.14 (CH_3, C-18).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3529 (m), 3407 (br), 3090 (w), 3028 (w), 2955 (s), 2870 (s), 1705 (w), 1645 (w), 1459 (m), 1423 (m), 1408 (m), 1380 (m), 1370 (m), 1345 (m), 1312 (m), 1295 (m), 1270 (w), 1218 (w), 1151 (m), 1116 (m), 1078 (m), 1045 (s), 1026 (s), 980 (s), 966 (m), 938 (m), 904 (w), 861 (w), 825 (w), 810 (w), 800 (w), 766 (w), 737 (w), 663 (w).

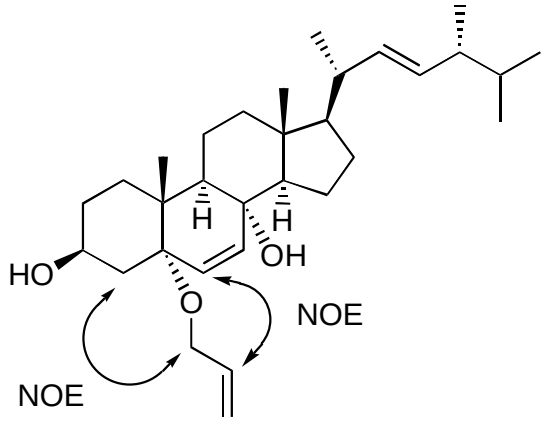
MS (160 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 470 (2) [M^+], 437 (<1), 412 (100), 379 (9), 376 (7), 337 (2), 313 (1), 287 (10), 269 (6), 251 (15), 213 (4), 191 (6), 177 (16), 159 (10), 142 (15), 125 (17), 107 (15), 95 (20), 83 (21), 81 (30).

HR-MS ($C_{31}H_{50}O_3$, M^+): ber. 470.3760, gef. 470.3761.

CHN-Analyse ($C_{31}H_{50}O_3$): **ber.** C 79.10, H 10.71
gef. C 78.64, H 10.57

Smp.: 125-128°C.

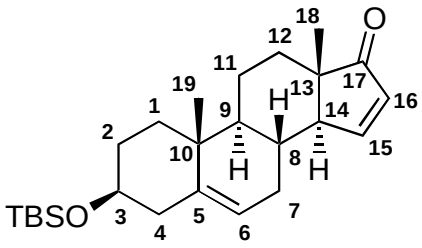
Gemessene NOE-Beziehungen für **99**:



2.8 Versuchsvorschriften zu Kapitel 2.3.4

Die Literaturausbeute konnte durch folgende Variation verbessert werden:

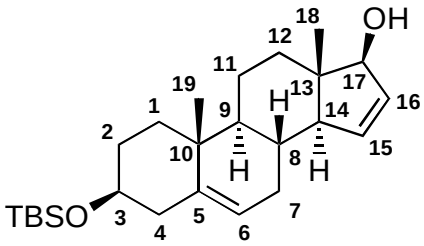
(8*R*,9*S*,10*R*,13*S*,14*S*,17*S*)-3-(tert-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-10,13-dimethyl-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,17-dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren-17-on (102)



2.500 g (5.26 mmol) **101** wurden in 225 ml MTBE vollständig gelöst und 75 ml DMSO hinzugefügt. Anschließend gibt man eine Lösung von 4.420 g (15.79 mmol) IBX und 1.980 g (15.79 mmol) MPO in 40 ml DMSO hinzu und rührt 16 h bei 50°C. Danach wird die Lösung mit 100 ml 5% $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, dreimal mit 25 ml MTBE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 50 ml ges. $NaHCO_3$-Lösung, 50 ml Wasser und mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, einrotiert und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/DCM/MTBE 25:20:1). Ausbeute: 1.604 g (76%), farbloser Feststoff.

$\mathbf{R_f}$ = 0.24 (SiO_2, CH/MTBE 10:1)

(8*R*,9*S*,10*R*,13*S*,14*S*,17*S*)-3-(tert-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-10,13-dimethyl-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,17-dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren-17-ol (103)



1.147 g (2.86 mmol) **102** und 1.067 g (2.86 mmol) $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ wurden in 25 ml eines Gemisches aus 9 ml CH_2Cl_2 und 16 ml Methanol vollständig gelöst, auf –20°C gekühlt und über 10 min 108 mg (2.85 mmol) $NaBH_4$ zugegeben. Die Lösung wurde ohne Kühlung noch weitere 2 h gerührt, mit 50 ml Wasser versetzt, die wässrige Phase mit NaCl gesättigt, dreimal mit 25 ml MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet, einrotiert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 1.117 g (97%), farbloser Feststoff.

$\mathbf{R_f}$ = 0.30 (SiO_2, CH/MTBE 3:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.89 (d, *J* = 6 Hz, 1H, H-16), 5.70-5.63 (m, 1H, H-15), 5.37-5.27 (m, 1H, H-6), 4.35-4.29 (m, 1H, H-17), 3.56-3.38 (m, 1H, H-3), 2.36-2.10 (m, 2H, H-4), 1.96-0.74 (m, 13H), 1.03 (s, 3H, H-19), 0.89 (s, 9H, Si-C(C*H*$_3$)$_3$), 0.83 (s, 3H, H-18), 0.06 (s, 6H, Si-C*H*$_3$).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 141.83 (olef. C_q, C-5), 134.58 (olef. CH, C-15), 131.90 (olef. CH, C-16), 120.50 (olef. CH, C-6), 85.44 (CH, C-17), 72.45 (CH, C-3), 57.87 (CH, C-14), 50.57 (C_q, C-13), 50.54 (CH, C-9), 42.77 (CH_2, C-4), 37.19 (CH_2, C-1), 36.70 (C_q, C-10), 34.57 (CH_2, C-2), 31.98 (CH_2, C-7), 31.59 (CH_2, C-12), 29.49 (CH, C-8), 25.88 (CH_3, Si-C(*C*H$_3$)$_3$), 20.53 (CH_2, C-11), 19.36 (CH_3, C-19), 18.19 (C_q, Si-*C*(CH$_3$)$_3$), 11.95 (CH_3, C-18), -4.63 (CH_3, Si-*C*H$_3$).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3298 (br), 3054 (w), 2954 (s), 2930 (s), 2905 (m), 2855 (s), 2826 (m), 2738 (w), 2708 (w), 1706 (w), 1663 (w), 1587 (w), 1472 (m), 1462 (m), 1437 (m), 1405 (w), 1372 (m), 1360 (m), 1342 (w), 1323 (m), 1301 (w), 1287 (w), 1252 (m), 1245

(m), 1234 (m), 1216 (w), 1204 (w), 1165 (w), 1142 (m), 1098 (s), 1078 (s), 1047(m), 1032 (m), 1022 (w), 1006 (m), 966 (w), 954 (w), 939 (w), 888 (m), 870 (m), 835 (s), 806 (m), 793 (m), 773 (s), 711 (m), 680 (w), 667 (w).

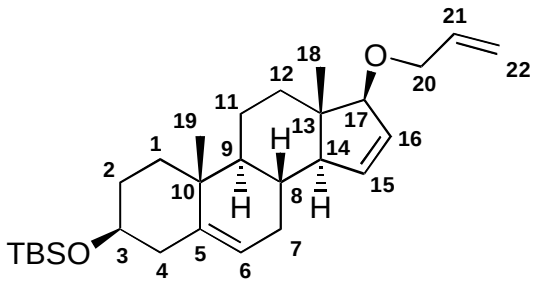
MS (150 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 402 (<1) [M^+], 387 (2), 359 (<1), 346 (22), 345 (100), 327 (4), 309 (<1), 271 (1), 269 (3), 253 (5), 237 (1), 213 (2), 185 (2), 159 (7), 145 (6), 107 (4), 93 (7), 75 (31), 73 (10).

HR-MS ($C_{25}H_{42}O_2Si$, M^+): ber. 402.2954, gef. 402.2955.

Smp.: 144-148°C.

$[\alpha]_D^{20}$ = - 78.8 ° (c = 0.84, $CHCl_3$).

(8*R*,9*S*,10*R*,13*S*,14*S*,17*S*)-17-Allyloxy-10,13-dimethyl-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,17-dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren-3-yloxy)-tert-butyl-dimethyl-silan (104)



Zu einer Lösung von 300 mg (0.74 mmol) **103**, 272 mg (0.190 ml, 2.25 mmol) Allylbromid und eine Spatelspitze TBAI in 3 ml THF wurden bei RT und unter Inertgasatmosphäre 54 mg (2.25 mmol) Natriumhydrid unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wurde 16 h bei RT gerührt, mit 10 ml Wasser gequencht und dreimal mit MTBE ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 10:1). Ausbeute: 315 mg (96%), farbloser Feststoff.

$\mathbf{R_f}$ = 0.80 (SiO_2, CH/MTBE 10:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.04-5.82 (m, 1H, H-21), 5.86 (d, *J* = 5 Hz, 1H, H-16), 5.77-5.69 (m, 1H, H-15), 5.36-5.12 (m, 3H, H-6 und H-22), 4.18-3.96 (m,

3H, H-17 und H-20), 3.56-3.39 (m, 1H, H-3), 2.36-2.10 (m, 2H, H-4), 2.00-0.86 (m, 13H), 1.02 (s, 3H, H-19), 0.88 (s, 9H, Si-C(C*H*$_3$)$_3$), 0.86 (s, 3H, H-18), 0.05 (s, 6H, Si-C*H*$_3$).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 141.75 (olef. C_q, C-5), 135.13 (olef. CH, C-21), 132.92 (olef. CH, C-15), 131.42 (olef. CH, C-16), 120.53 (olef. CH, C-6), 116.43 (olef. CH_2, C-22), 92.15 (CH, C-17), 72.43 (CH, C-3), 71.10 (CH_2, C-20), 58.07 (CH, C-14), 50.68 (C_q, C-13), 50.55 (CH, C-9), 42.78 (CH_2, C-4), 37.18 (CH_2, C-1), 36.66 (C_q, C-10), 36.11 (CH_2, C-2), 31.98 (CH_2, C-7), 31.57 (CH_2, C-12), 29.18 (CH, C-8), 25.89 (CH_3, Si-C(*C*H$_3$)$_3$), 20.57 (CH_2, C-11), 19.34 (CH_3, C-19), 18.18 (C_q, Si-*C*(CH$_3$)$_3$), 12.50 (CH_3, C-18), -4.63 (CH_3, Si-*C*H$_3$).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3503 (br), 3406 (br), 3068 (w), 3046 (w), 3004 (w), 2950 (m), 2932 (m), 2897 (m), 2856 (m), 2827 (m), 1710 (s), 1646 (w), 1472 (m), 1462 (m), 1449 (m), 1436 (m), 1427 (m), 1360 (s), 1252 (m), 1221 (s), 1164 (m), 1145 (m), 1101 (m), 1088 (m), 1058 (w), 1026 (w), 1007 (w), 984 (w), 956 (w), 923 (m), 889 (m), 873 (m), 839 (m), 797 (m), 773 (m), 721 (m), 715 (m), 667 (m).

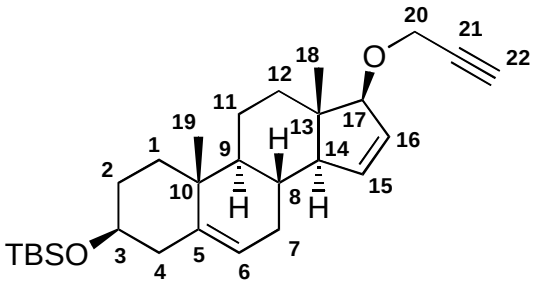
MS (150 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 442 (22) [M^+], 427 (7), 401 (2), 385 (63), 359 (1), 346 (6), 345 (23), 329 (18), 293 (5), 275 (9), 269 (12), 253 (60), 237 (10), 211 (10), 199 (13), 185 (10), 171 (18), 159 (25), 145 (24), 107 (16), 105 (20), 93 (24), 81 (33), 75 (100), 73 (42).

HR-MS ($C_{28}H_{46}O_2Si$, M^+): ber. 442.3267, gef. 442.3267.

CHN-Analyse ($C_{28}H_{46}O_2Si$): **ber.** C 75.96, H 10.47
gef. C 75.58, H 10.21

Smp.: 143°C.

(8*R*,9*S*,10*R*,13*S*,14*S*,17*S*)-17-Propargyloxy-10,13-dimethyl-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,17-dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren-3-yloxy)-tert-butyl-dimethyl-silan (105)



Zu einer Lösung von 300 mg (0.74 mmol) **103** in 3 ml THF wurden bei RT und unter Inertgasatmosphäre 36 mg (1.50 mmol) Natriumhydrid unter Rühren zugegeben. Nach 30 Minuten tropft man 265 mg (0,240 ml, 2.23 mmol) Propargylbromid (80%ige Lösung in Toluol) bei RT zu. Der Ansatz wurde 16 h bei RT gerührt, mit 10 ml ges. NH_4Cl-Lösung versetzt und dreimal mit MTBE ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 20:1). Ausbeute: 227 mg (69%), leicht gelblicher Feststoff.

R_f = 0.75 (SiO_2, CH/MTBE 10:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.88 (d, *J* = 6 Hz, 1H, H-16), 5.81-5.73 (m, 1H, H-15), 5.38-5.30 (m, 1H, H-6), 4.33-4.13 (m, 3H, H-17 und H-20), 3.58-3.39 (m, 1H, H-3), 2.43 (t, *J* = 2 Hz, 1H, H-22), 2.36-2.12 (m, 2H, H-4), 2.00-0.84 (m, 13H), 1.02 (s, 3H, H-19), 0.89 (s, 9H, Si-C(C*H*$_3$)$_3$), 0.86 (s, 3H, H-18), 0.06 (s, 6H, Si-C*H*$_3$).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 141.88 (olef. C_q, C-5), 132.37 (olef. CH, C-15), 131.87 (olef. CH, C-16), 120.51 (olef. CH, C-6), 91.98 (CH, C-17), 80.25 (olef. CH, C-22), 74.08 (olef. C_q, C-21), 72.48 (CH, C-3), 58.06 (CH, C-14), 57.50 (CH_2, C-20), 50.59 (C_q, C-13), 50.58 (CH, C-9), 42.81 (CH_2, C-4), 37.22 (CH_2, C-1), 36.71 (C_q, C-10), 35.89 (CH_2, C-2), 32.02 (CH_2, C-7), 31.58 (CH_2, C-12), 29.22 (CH, C-8), 25.92 (CH_3, Si-C(*C*H$_3$)$_3$), 20.57 (CH_2, C-11), 19.37 (CH_3, C-19), 18.22 (C_q, Si-*C*(CH$_3$)$_3$), 12.51 (CH_3, C-18), -4.60 (CH_3, Si-*C*H$_3$).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3504 (br), 3308 (w), 3249 (m), 3060 (w), 2936 (s), 2900 (s), 2857 (s), 2839 (m), 2823 (m), 2740 (w), 2711 (w), 2112 (w), 1710 (s), 1669 (w), 1653 (w),

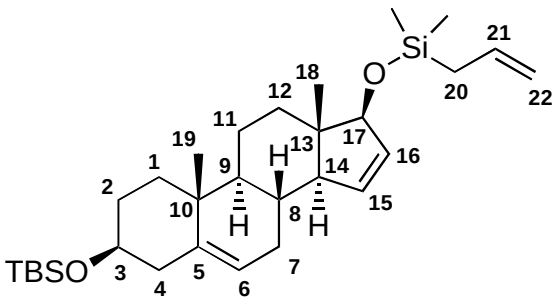
1472 (m), 1462 (m), 1451 (m), 1438 (m), 1429 (m), 1362 (s), 1255 (s), 1259 (m), 1251 (m), 1221 (m), 1196 (w), 1163 (m), 1142 (m), 1130 (m), 1099 (s), 1087 (s), 1057 (m), 1042 (m), 1031 (m), 1007 (m), 981 (m), 963 (m), 955 (m), 942 (m), 923 (w), 913 (m), 887 (s), 871 (s), 836 (s), 806 (m), 799 (m), 774 (s), 721 (m), 713 (m), 684 (m), 667 (m).

MS (120 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 440 (8) [M^+], 425 (4), 399 (<1), 383 (100), 363 (4), 343 (6), 327 (6), 307 (3), 293 (2), 275 (5), 253 (20), 213 (6), 199 (6), 171 (11), 159 (15), 145 (16), 107 (12), 93 (19), 81 (26), 75 (87), 73 (35).

HR-MS ($C_{28}H_{44}O_2Si$, M^+): ber. 440.3111, gef. 440.3112.

Smp.: 142-147°C.

(8*R*,9*S*,10*R*,13*S*,14*S*,17*S*)-17-(Allyl-dimethyl-silanoxy)-10,13-dimethyl-2,3,4,7,8,9, 10,11,12,13,14,17-dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren-3-yloxy)-tert-butyl-dimethyl-silan (107)



Zu einer Lösung von 200 mg (0.50 mmol) **103** in 4 ml Pyridin wurden bei RT und unter Inertgasatmosphäre 169 mg (0,190 ml, 1.25 mmol) Allyltrimethylchlorsilan **106** unter Rühren tropfenweise zugegeben. Der Ansatz wurde 16 h bei RT gerührt, mit 30 ml Wasser gequencht und dreimal mit MTBE ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 10:1). Ausbeute: 220 mg (88%), farbloser Feststoff.

$\mathbf{R_f}$ = 0.87 (SiO_2, CH/MTBE 10:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.92-5.69 (m, 1H, H-21), 5.83 (d, *J* = 5 Hz, 1H, H-16), 5.63-5.54 (m, 1H, H-15), 5.37-5.29 (m, 3H, H-6 und H-22), 4.96-4.81 (m, 2H, H-22), 4.28 (s, 3H, H-17), 3.57-3.39 (m, 1H, H-3), 2.36-2.10 (m, 2H, H-4), 1.88-

0.78 (m, 15H), 1.02 (s, 3H, H-19), 0.89 (s, 9H, Si-C(C*H*$_3$)$_3$), 0.80 (s, 3H, H-18), 0.13 (s, 6H, Si-C*H*$_3$), 0.05 (s, 6H, Si-C*H*$_3$, TBS).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 141.79 (olef. C_q, C-5), 135.37 (olef. CH, C-21), 134.03 (olef. CH, C-15), 130.94 (olef. CH, C-16), 120.57 (olef. CH, C-6), 113,60 (olef. CH_2, C-22), 85.36 (CH, C-17), 72.46 (CH, C-3), 57.62 (CH, C-14), 50.94 (C_q, C-13), 50.64 (CH, C-9), 42.82 (CH_2, C-4), 37.23 (CH_2, C-1), 36.72 (C_q, C-10), 34.90 (CH_2, C-2), 32.03 (CH_2, C-7), 31.66 (CH_2, C-12), 29.44 (CH, C-8), 25.91 (CH_3, Si-C(*C*H_3)$_3$), 24.78 (CH_2, C-20), 20.57 (CH_2, C-11), 19.37 (CH_3, C-19), 18.19 (C_q, Si-*C*(CH$_3$)$_3$), 12.31 (CH_3, C-18), -1.99 (CH_3, Si-*C*H$_3$), -4.60 (CH_3, Si-*C*H$_3$, TBS).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3079 (w), 3057 (w), 3044 (w), 2954 (s), 2930 (s), 2904 (s), 2855 (s), 2829 (m), 1734 (w), 1668 (w), 1631 (w), 1471 (w), 1459 (m), 1430 (w), 1404 (w), 1380 (m), 1360 (m), 1373 (m), 1367 (m), 1360 (m), 1334 (w), 1252 (s), 1236 (w), 1215 (w), 1205 (w), 1191 (w), 1165 (m), 1146 (m), 1102 (s), 1084 (s), 1054 (m), 1038 (w), 1023 (w), 1005 (w), 956 (w), 934 (w), 889 (s), 871 (m), 839 (s), 821 (m), 804 (m), 774 (s), 717 (w), 709 (m), 669 (w), 652 (w).

MS (110 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 500 (23) [M^+], 485 (6), 461 (2), 459 (10), 443 (26), 425 (<1), 385 (2), 383 (5), 369 (7), 328 (6), 327 (22), 309 (2), 285 (4), 275 (2), 253 (24), 251 (17), 237 (6), 211 (6), 173 (7), 171 (10), 159 (11), 149 (19), 145 (12), 119 (6), 105 (4), 93 (10), 75 (100), 73 (22).

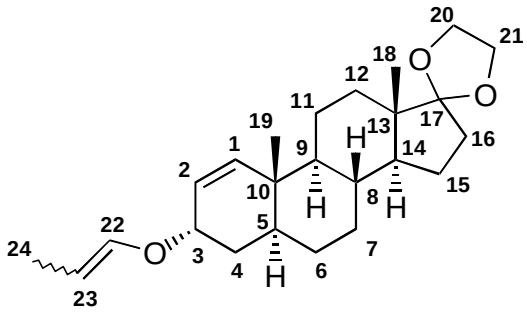
HR-MS ($C_{30}H_{52}O_2Si_2$, M^+): ber. 500.3506, gef. 500.3514.

CHN-Analyse ($C_{28}H_{46}O_2Si$): **ber.** C 71.93, H 10.46
gef. C 71.38, H 10.01

Smp.: 74-79°C.

2.9 Versuchsvorschriften zu Kapitel 2.4.2

(3*S*,5*S*,8*R*,9*S*,10*S*,13*S*,14*S*)-3-(prop-1-enyloxy)-10,13-dimethyl-3,4,5,6,7,8,9,10, 11,12,13,14,15,16-tetradecahydrocyclopenta[*a*]phenanthren-17-(1,2-ethan-diyl-ketal) (108)



In einem Druckgefäß wurden 30 mg (0,081 mmol) **88**, 3 mg (0.0035 mmol, 4.4 mol-%) **[Ru]**[c] unter Inertgas-atmosphäre (Glovebox) in 4 ml abs. Benzol gelöst, 10 ml Ethen unter Rühren durch die Lösung geleitet und 2 d bei 60 °C gerührt, über Kieselgel filtriert, vollständig eingeengt und der Rückstand durch präparative Dünnschichtchromatographie (SiO_2, CH/MTBE 5:1) gereinigt.
Ausbeute: 15 mg (50%), farbloses Öl.

E/*Z*: 1/2.2

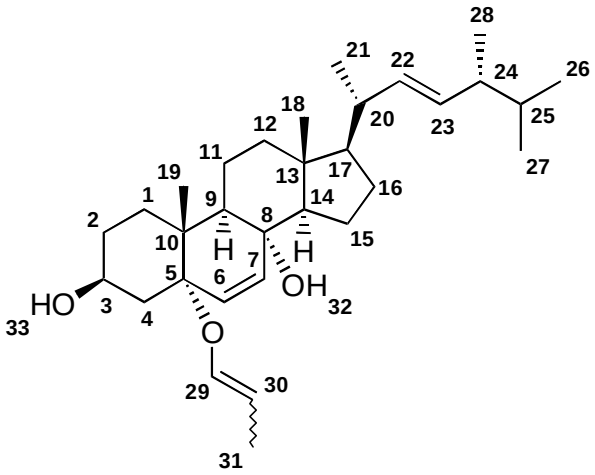
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.18-6.11 (m, 1.38H, H-1 und H-22, trans), 6.03 (d, *J* = 5 Hz 0.62H, H-22, cis), 5.69-5.61 (m, 1H, H-2), 4.93-35 (m, 0.38H, H-23, trans), 4.48-4.40 (m, 0.62H, H-23, cis), 4.08-4.04, 4.03-3.98 (2m, 1H, H-3), 3.95-3.82 (m, 4H, H-20 und H-21), 2.03-0.75 (m, 18H), 1.60-1.53 (m, 3H, H-24), 0.87 (s, 3H, H-18), 0.80 (s, 3H, H-19).

MS (160 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 332 (12) [M^+-C_3H_4], 315 (23), 299 (1), 262 (2), 253 (9), 247 (2), 229 (3), 214 (2), 200 (21), 185 (6), 161 (2), 149 (4), 119 (2), 105 (6), 99 (100).

HR-MS **($C_{21}H_{32}O_3$, M^+-C_3H_4): ber. 332.2351, gef. 332.2357.**

2.10 Versuchsvorschriften zu Kapitel 2.4.3

(3*S*,5*S*,8*S*,9*R*,10*R*,13*R*,14*R*,17*R*)-5-(prop-1-en)-10,13-dimethyl-17-((1*R*,4*R*)-(E)-1,4,5-trimethyl-hex-2enyl)-1,2,3,4,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-cyclopenta[*a*]phenanthren-3-8-diol (109)



Eine Lösung von 100 mg (0.21 mmol) **99**, 9 mg (0.0106 mmol, 5 mol-%) **[Ru]**[c] und 0.24 ml (0.19 mmol) Diallylether in 10 ml Benzol wurde in einem Druckgefäß unter Inertgasatmosphäre (Glovebox) 16 h bei 60°C gerührt, über Kieselgel filtriert, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 2:3). Ausbeute: 81 mg (81%), farbloser Feststoff.

E/*Z*: 1/1

R_f = 0.49 (SiO_2, CH/MTBE 3:2)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.31 (d, *J* = 9,5 Hz, 1H, H-6 oder H-7), 6.09-6.03 (m, 1H, H-29), 5.80 (dd, *J* = 13.5 Hz, *J* = 10 Hz, 1H, H-6 oder H-7), 5.29 (d, *J* = 17 Hz, 1H, H-31), 5.25-5.12 (m, 2H, H-23 und H-24), 5.05-4,97 (m, 0.5H, H-30), 4.58-4.02 (m, 0.5H, H-30), 3.95-3.82 (m, 1H, H-3), 3.13, 3.30 (2s, 1H, H-32 oder H-33), 2.75-2.15 (m, 2H, H-4 und H-14), 2.08-0.55 (m, 21H), 1.01-0.95 (m, 6H, H-21 und H-19), 0.91 (d, *J* = 7 Hz, 3H, H-28), 0.87-0.78 (m, 6H, H-26 und H-27), 0.71, 0.70 (2s, 3H, H-18).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 139.36 (olef. CH, C-29, trans), 137.97 (olef. CH, C-29, cis), 136.76 (olef. CH, C-6 oder C-7), 135.22 (olef. CH, C-23), 132.27 (olef. CH, C-22), 131.63 (olef. CH, C-6 oder C-7), 105.62 (olef. CH, C-30, trans), 104.08 (olef. CH, C-30, cis), 80.76, 80.72 (C_q, C-5 oder C-8), 70.63, 70.51 (C_q, C-5 oder C-8), 66.52, 66.20 (CH, C-3), 56.54 (CH, C-17), 53.32, 53.25 (CH, C-14), 50.11, 49.89 (CH,

C-9), 44.67, 44.38 (C_q, C-13), 42.81 (CH, C-24), 40.44, 40.41 (CH, C-20), 40.04, 40.02 (C_q, C-10), 38.08, 37.83 (CH_2, C-4), 35.18, 35.14 (CH_2, C-12), 33.05 (CH, C-25), 32.87, 32.58 (CH_2, C-1), 30.35 (CH_2, C-2), 28.04, 28.02 (CH_2, C-16), 20.81 (CH_3, C-21), 20.15 (CH_2, C-11 oder 15), 20.09 (CH_2, C-11 oder 15), 19.94 (CH_3, C-26 oder C-27), 19.62 (CH_3, C-26 oder C-27), 19.06, 19.01 (CH_3, C-19), 17.61 (CH_3, C-28), 17.34, 17.27 (CH_3, C-18), 12.63 (CH_3, C-31, trans), 9.32 (CH_3, C-31, cis).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3554 (w), 3401 (br), 3033 (w), 2955 (s), 2870 (s), 1704 (m), 1664 (m), 1459 (m), 1446 (m), 1397 (m), 1381 (m), 1370 (m), 1345 (m), 1304 (m), 1248 (m), 1218 (m), 1151 (s), 1130 (m), 1106 (s), 1046 (s), 1025 (m), 1012 (m), 980 (s), 966 (s), 938 (m), 921 (m), 904 (m), 862 (w), 828 (w), 811 (w), 800 (w), 771 (w), 724 (w).

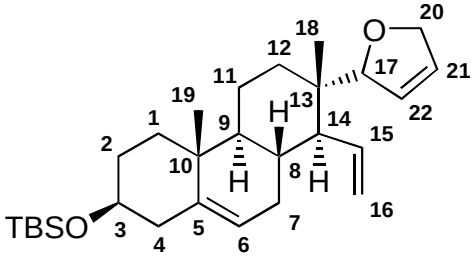
MS (140 °C, Peaks oberhalb m/z = 68): m/z (%) = 470 (2) [M^+], 452 (4), 437 (4), 413 (4), 396 (24), 395 (80), 377 (68), 361 (6), 337 (2), 311 (2), 287 (2), 271 (4), 269 (10), 251 (30), 225 (6), 211 (8), 197 (10), 169 (6), 157 (14), 143 (7), 125 (21), 109 (10), 95 (12), 83 (18), 81 (26), 69 (100).

HR-MS ($C_{31}H_{50}O_3$, M^+): ber. 470.3760, gef. 470.3761.

Smp.: 76°C.

2.11 Versuchsvorschriften zu Kapitel 2.4.4.1

tert-Butyl-(4a*R*,4b*S*,7*S*,8*S*,8a*R*)-7-(2,5-dihydro-furan-2-yl)-4a,7-dimethyl-8-vinyl-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9-dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren-2-yloxy)-dimethyl-silan (110)



Eine Lösung von 100 mg (0.23 mmol) **104**, 10 mg (0.0122 mmol, 5.3 mol-%) **[Ru]** und 1 Tropfen Diallylether in 10 ml Benzol wurde in einem Druckgefäß bei RT und unter Inertgasatmosphäre (Glovebox) 16 h bei RT gerührt, über Kieselgel filtriert, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-

chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 3:1). Ausbeute: 99 mg (99%), farbloser Feststoff.

R_f = 0.72 (SiO_2, CH/MTBE 10:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.92-5.86 (m, 1H, H-22), 5.77-5.69 (m, 1H, H-21), 5.56-5.36 (m, 1H, H-15), 5.29 (d, *J* = 5 Hz, 1H, H-6), 5.15-5.09 (m, 1H, H-16), 5.05 (dd, *J* = 10 Hz, *J* = 3 Hz, 1H, H-16), 4.73-4.64 (m, 1H, H-17), 4.64-4.56 (m, 2H, H-20), 3.58-3.39 (m, 1H, H-3), 2.34-0.76 (m, 17H), 0.97 (s, 3H, H-19), 0.88 (s, 9H, Si-C(C*H*$_3$)$_3$), 0.81 (s, 3H, H-18), 0.05 (s, 6H, Si-C*H*$_3$, TBS).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 140.65 (olef. C_q, C-5), 138.50 (olef. CH, C-15), 127.14 (olef. CH, C-21), 127.09 (olef. CH, C-22), 121.51 (olef. CH, C-6), 117.36 (olef. CH_2, C-16), 91.58 (CH, C-17), 75.81 (CH_2, C-20), 72.53 (CH, C-3), 53.24 (CH, C-14), 49.00 (CH, C-9), 42.55 (CH_2, C-4), 40.62 (C_q, C-13), 36.99 (CH_2, C-1), 36.94 (C_q, C-10), 32.97 (CH_2, C-2), 31.97 (CH_2, C-7), 31.18 (CH, C-8), 30.61 (CH_2, C-12), 25.92 (CH_3, Si-C(*C*H$_3$)$_3$), 20.02 (CH_2, C-11), 19.34 (CH_3, C-19), 18.24 (C_q, Si-*C*(CH$_3$)$_3$), 16.32 (CH_3, C-18), -4.59 (CH_3, Si-*C*H$_3$, TBS).

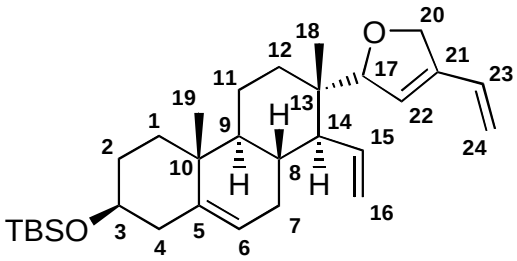
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3074 (w), 3035 (w), 2957 (s), 1948 (s), 2929 (s), 2906 (s), 2873 (s), 2855 (s), 2682 (w), 1734 (w), 1671 (w), 1639 (w), 1471 (m), 1461 (m), 1444 (m), 1437 (m), 1418 (w), 1405 (w), 1380 (m), 1369 (m), 1360 (m), 1347 (w), 1340 (w), 1249 (m), 1204 (w), 1193 (w), 1132 (w), 1079 (s), 1059 (s), 1005 (m), 963 (m), 945 (w), 938 (w), 918 (m), 887 (s), 870 (s), 838 (s), 817 (m), 805 (m), 774 (s), 760 (m), 724 (w), 714 (m), 670 (w), 669 (w).

MS (120 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 442 (4) [M^+], 427 (4), 388 (1), 385 (46), 373 (2), 345 (1), 319 (2), 317 (30), 293 (1), 279 (1), 253 (2), 241 (100), 225 (2), 213 (4), 199 (15), 171 (7), 159 (14), 145 (17), 133 (20), 105 (10), 96 (11), 81 (19), 75 (40).

HR-MS ($C_{28}H_{46}O_2Si$, M^+): ber. 442.3267, gef. 442.3267.

Smp.: 102°C.

tert-Butyl-(4a*R*,4b*S*,7*S*,8*S*,8a*R*)-4a,7-dimethyl-8-vinyl-7-(4-vinyl-2,5-dihydro-furan-2-yl)-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9-dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]phenanthren-2-yl-oxy)-dimethyl-silan (111)



Durch eine Lösung von 33 mg (0.075 mmol) **105**, 4 mg (0.0049 mmol, 6.5 mol-%) **[Ru]** in 3 ml CH_2Cl_2 wurden unter Rühren bei RT 20 ml Ethen geleitet, wobei sich die Lösung von violett nach braun verfärbt. Anschließend wurde die Lösung in einem Druckgefäß bei RT und unter Inertgasatmosphäre (Glovebox) 3 h bei 55°C gerührt, über Kieselgel filtriert, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 25:1). Ausbeute: 35 mg (>99%), farbloses Öl.

R_f = 0.93 (SiO_2, CH/MTBE 10:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.50 (dd, *J* = 18 Hz, *J* = 11 Hz, 1H, H-23), 5.72 (s, 1H, H-22), 5.56-5.32 (m, 1H, H-15), 5.29 (d, *J* = 5 Hz, 1H, H-6), 5.19-5.00 (m, 3H, H-16,H-17 und H-24), 5.05 (dd, *J* = 12 Hz, *J* = 3 Hz, 1H, H-16), 4.94 (d, *J* = 18 Hz, 1H, H-24), 4.72 (s, 2H, H-20), 3.57-3.38 (m, 1H, H-3), 2.34-0.76 (m, 17H), 0.97 (s, 3H, H-19), 0.88 (s, 9H, Si-C(C*H*$_3$)$_3$), 0.83 (s, 3H, H-18), 0.05 (s, 6H, Si-C*H*$_3$, TBS).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 140.66 (olef. C_q, C-5), 139.26 (olef. C_q, C-21), 138.48 (olef. CH, C-15), 129.58 (olef. CH, C-23), 126.44 (olef. CH, C-22), 121.48 (olef. CH, C-6), 117,40 (olef. CH_2, C-16), 115.64 (olef. CH_2, C-24), 91.12 (CH, C-17), 74.33 (CH_2, C-20), 72.54 (CH, C-3), 53.14 (CH, C-14), 49.07 (CH, C-9), 42.56 (CH_2, C-4), 41.25 (C_q, C-13), 36.98 (CH_2, C-1), 36.95 (C_q, C-10), 32.96 (CH_2, C-2), 31.97 (CH_2, C-7), 31.21 (CH, C-8), 30.95 (CH_2, C-12), 25.93 (CH_3, Si-C(*C*H_3)$_3$), 20.01 (CH_2, C-11), 19.35 (CH_3, C-19), 18.25 (C_q, Si-*C*(CH$_3$)$_3$), 16.39 (CH_3, C-18), -4.59 (CH_3, Si-*C*H_3, TBS).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3338 (br), 3072 (w), 3032 (w), 2955 (s), 2929 (s), 2855 (s), 2737 (w), 2710 (w), 1733 (w), 1637 (w), 1598 (w), 1472 (m), 1462 (m), 1436 (m), 1418 (m), 1380 (m), 1370 (m), 1360 (m), 1345 (m), 1292 (w), 1277 (w), 1255 (m), 1250 (m), 1216 (w), 1192 (m), 1173 (w), 1091 (s), 1005 (m), 985 (m), 965 (m), 938 (m), 916 (m), 888 (m), 871 (m), 836 (s), 806 (m), 774 (s), 723 (w), 703 (w), 668 (m).

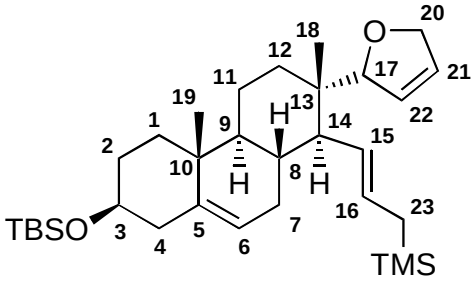
MS (130 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 468 (1) [M^+], 453 (2), 427 (1), 411 (16), 385 (2), 363 (3), 345 (5), 319 (2), 317 (15), 289 (1), 267 (1), 253 (3), 241 (57), 225 (2), 213 (3), 199 (5), 171 (6), 159 (10), 133 (13), 111 (19), 95 (100), 81 (29).

HR-MS ($C_{30}H_{48}O_2Si$, M^+): ber. 468.3424, gef. 468.3425.

$[\alpha]_D^{20}$ = - 65.5 ° (c = 0.65, $CHCl_3$).

2.12 Versuchsvorschriften zu Kapitel 2.4.4.2

2-[1*S*,2*S*,4a*S*,4b*R*,10a*R*)-7-(tert-Butyl-dimethyl-silanoxy)-2,4b-dimethyl-1-((E)-3-trimethylsilanyl-propenyl)-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-dodecahydro-phenanthren-2-yl]-2,5-dihydro-furan (114)



Eine Lösung von 30 mg (0.068 mmol) **104**, 3 mg (0.0036 mmol, 5.4 mol-%) **[Ru]** und 45 mg (0.032 ml, 0.39 mmol) Allyltrimethylsilan **113** in 2.25 ml CH_2Cl_2, wurde unter Inertgasatmosphäre (Glovebox) 16 h unter Rückfluss gerührt, über Kieselgel filtriert, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 25:1). Ausbeute: 21 mg (58%), farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.79 (SiO_2, CH/MTBE 10:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.89 (dd, *J* = 6 Hz, *J* = 2 Hz, 1H, H-22), 5.77-5.68 (m, 1H, H-21), 5.43 (dt, *J* = 15 Hz, *J* = 8 Hz, 1H, H-16), 5.27 (d, *J* = 5 Hz, 1H, H-6), 4.88 (dd, *J* = 15 Hz, *J* = 10 Hz, 1H, H-15), 4.76-4.67 (m, 1H, H-17), 4.64-4.52 (m, 2H, H-20), 3.56-3.38 (m, 1H, H-3), 2.34-0.72 (m, 17H), 0.97 (s, 3H, H-19), 0.88 (s, 9H, Si-C(C*H*$_3$)$_3$), 0.78 (s, 3H, H-18), 0.05 (s, 6H, Si-C*H*$_3$, TBS), -0.01 (s, 9H, Si-C*H*$_3$, TMS).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 140.61 (olef. C_q, C-5), 129.15 (olef. CH, C-15), 128.16 (olef. CH, C-16), 127.38 (olef. CH, C-22), 126.87 (olef. CH, C-21), 121.75 (olef. CH_2, C-6), 91.52 (CH, C-17), 75.76 (CH_2, C-20), 72.59 (CH, C-3), 52.16 (CH, C-14), 49.25 (CH, C-9), 42.59 (CH_2, C-4), 40.94 (C_q, C-13), 37.04 (CH_2, C_q, C-10), 36.95 (CH_2, C-1), 33.32 (CH_2, C-2), 32.01 (CH_2, C-7), 31.82 (CH, C-8), 30.49 (CH_2, C-12), 25.94 (CH_3, Si-C(*C*H$_3$)$_3$), 22.98 (CH_2, C-23), 20.08 (CH_2, C-11), 19.35 (CH_3, C-19), 18.26 (C_q, Si-*C*(CH$_3$)$_3$), 16.42 (CH_3, C-18), -1.70 (CH_3, Si-*C*H$_3$, TMS), -4.59 (CH_3, Si-*C*H$_3$, TBS).

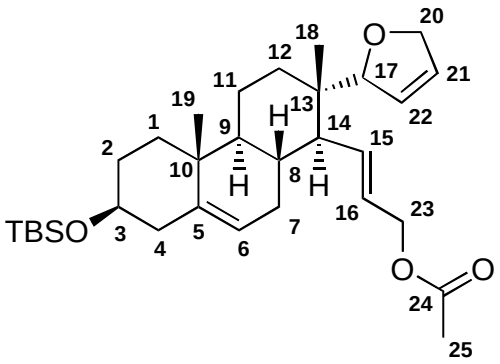
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3079 (w), 2953 (s), 2929 (s), 2892 (m), 2855 (s), 2678 (w), 1938 (w), 1788 (w), 1762 (w), 1734 (w), 1653 (w), 1472 (m), 1462 (m), 1436 (m), 1404 (m), 1378 (m), 1370 (m), 1360 (m), 1351 (m), 1248 (s), 1212 (w), 1195 (w), 1155 (m), 1090 (s), 1079 (s), 1019 (m), 1006 (m), 973 (m), 965 (m), 958 (m), 938 (w), 922 (w), 889 (m), 869 (s), 836 (s), 807 (m), 774 (s), 729 (w), 697 (m), 667 (m).

MS (130 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 528 (14) [M^+], 513 (6), 485 (<1), 471 (67), 425 (1), 403 (2), 381 (2), 345 (2), 327 (20), 322 (1), 276 (3), 253 (5), 225 (2), 213 (6), 183 (4), 181 (14), 168 (35), 159 (8), 109 (7), 81 (9), 73 (100).

HR-MS ($C_{32}H_{56}O_2Si_2$, M^+): ber. 528.3819, gef. 528.3821.

Smp.: 94°C.

Aceticacid-3-[1*S*,2*S*,4a*S*,4b*R*,10a*R*)-7-(tert-Butyl-dimethyl-silanoxy)-2-(2,5-dihydro-furan-2-yl)-2,4b-dimethyl-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-dodecahydro-phenanthren-1-yl]-allylester (116)



Eine Lösung von 30 mg (0.068 mmol) **104**, 3 mg (0.0036 mmol, 5.4 mol-%) **[Ru]** und 28 mg (0.03 ml, 0.28 mmol) Allylacetat **115** in 2.25 ml CH_2Cl_2 wurde unter Inertgasatmosphäre (Glovebox) 3 h unter Rückfluss erhitzt, über Kieselgel filtriert, vollständig eingeengt und der Rückstand flash-chromatographisch gereinigt (SiO_2, CH/MTBE 25:1). Ausbeute: 16 mg (46%), farbloses Öl.

R_f = 0.32 (SiO_2, CH/MTBE 10:1)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.93-5.86 (m, 1H, H-22), 5.76-5.67 (m, 1H, H-21), 5.62 (dt, *J* = 16 Hz, *J* = 6 Hz, 1H, H-16), 5.41 (dd, *J* = 16 Hz, *J* = 10 Hz, 1H, H-15), 5.27 (d, *J* = 5 Hz, 1H, H-6), 4.69-4.50 (m, 4H, H-17, H-20 und H-23), 3.56-3.38 (m, 1H, H-3), 2.34-0.78 (m, 17H), 2.05 (s, 3H, H-25), 0.97 (s, 3H, H-19), 0.88 (s, 9H, Si-C(C*H*$_3$)$_3$), 0.81 (s, 3H, H-18), 0.05 (s, 6H, Si-C*H*$_3$, TBS).

^{13}C-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 170.89 (C=O, C-24), 140.74 (olef. C_q, C-5), 135.58 (olef. CH, C-15), 127.23 (olef. CH, C-22), 126.97 (olef. CH, C-21), 126.54 (olef. CH, C-16), 121.30 (olef. CH_2, C-6), 91.56 (CH, C-17), 75.76 (CH_2, C-20), 72.51 (CH, C-3), 65.09 (CH_2, C-23), 51.44 (CH, C-14), 48.94 (CH, C-9), 42.54 (CH_2, C-4), 40.86 (C_q, C-13), 36.94 (CH_2, C-1 und C_q, C-10), 32.95 (CH_2, C-2), 31.96 (CH_2, C-7), 31.46 (CH, C-8), 30.64 (CH_2, C-12), 25.92 (CH_3, Si-C(*C*H$_3$)$_3$), 21.06 (CH_3, C-25), 19.95 (CH_2, C-11), 19.33 (CH_3, C-19), 18.24 (C_q, Si-*C*(CH$_3$)$_3$), 16.34 (CH_3, C-18), -4.59 (CH_3, Si-*C*H$_3$, TBS).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3392 (br), 2950 (s), 2931 (s), 2903 (m), 2856 (s), 2708 (w), 1741 (s), 1616 (w), 1506 (w), 1472 (m), 1462 (m), 1437 (m), 1382 (m), 1366 (m), 1248 (s),

1234 (s), 1197 (m), 1152 (w), 1092 (s), 1024 (m), 1006 (m), 979 (m), 962 (m), 939 (m), 889 (m), 870 (m), 836 (s), 807 (m), 774 (s), 729 (w), 667 (w).

MS (170 °C, Peaks oberhalb m/z = 70): m/z (%) = 514 (9) [M^+], 499 (6), 471 (9), 457 (26), 455 (44), 429 (1), 411 (6), 397 (16), 389 (30), 359 (2), 343 (6), 329 (34), 313 (59), 379 (5), 262 (9), 255 (26), 253 (100), 239 (11), 211 (42), 197 (28), 171 (72), 159 (53), 145 (63), 121 (80), 95 (54), 75 (74).

HR-MS ($C_{31}H_{50}O_4Si$, M^+): ber. 514.3478, gef. 514.3477.

Smp.: 100°C.

IV Abkürzungen

abs.	Absolut
Ac	Acetyl
ADMSCl	Allyldimethylchlorsilan
arom.	Aromatisch
br	Breit
ber.	Berechnet
Boc	*tert*-Butoxycarbonyl
CH	Cyclohexan
cm^{-1}	Wellenzahlen
Cy	Cyclohexyl
d	Tage; Duplett
dest.	Destilliert
DC	Dünnschichtchromatographie
DEAD	Azodicarbonsäurediethylester
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DIAD	Azodicarbonsäurediisopropylester
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EWG	Elektronenziehende Gruppe
eq.	Äquivalent(e)
Et	Ethyl
g	Gramm
gef.	Gefunden
ges.	Gesättigt
h	Stunden
HR-MS	Hochaufgelöste Massenspektrometrie
Hz	Hertz
IBX	Ortho-iodoxybenzoesäure
i	Iso
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
jato	Jahrestonnen
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
m	Multiplett; mittel
Me	Methyl
MPO	4-Methoxypyridin-*N*-oxid
m-TPP	*meso*-Tetraphenylporphyrin
min	Minuten
MTBE	Methyl-*tert*-butylether
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
NaCp	Cyclopentadienylnatrium
o	Ortho
*o*Ns	2-Nitrobenzolsulfonyl
*p*Ns	4-Nitrobenzolsulfonyl
olef.	Olefinisch

Ph	Phenyl
Pr	Propyl
q	Quartett
R_f	Retentionsverhältnis
RF	Rückfluss
RT	Raumtemperatur
s	Singulett, stark
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBAI	Tetrabutylammoniumiodid
TBDMS	*Tert*-Butyldimethylsilyl
TBS	*Tert*-Butyldimethylsilyl
tert	Tertiär
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
Ts	Toluol-4-sulfonyl
verd.	Verdünnt
vs	Sehr stark
w	Schwach
Z	Benzyloxycarbonyl

V Literaturverzeichnis

[1] Übersichten: (a) Trnka, T. M., Grubbs, R. H., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 18; (b) Fürstner, A., *Angew. Chemie*, **2000**, *112*, 3140; (c) Blechert, S., *Pure Appl. Chem.*, **1999**, *71*, 1393; (d) Grubbs, R. H., Chang, S., *Tetrahedron*, **1998**, 4413; (e) Armstrong, S. K., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I,* **1998**, 371; (f) Schuster, M., Blechert, S., *Angew. Chemie*, **1997**, *109*, 2124.

[2] Hérisson, J.-L., Chauvin, Y., *Makromol. Chem.*, **1970**, *141*, 161.

[3] Ivin, K., Mol, J. C., *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization,* Academic Press, London, **1997**.

[4] (a) Grubbs, R. H., Tumas, W., *Science* **1989**, *243*, 907; (b) Wallace, K. C., Liu, A. H., Dewan, J. C., Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4964; (c) Kress, J., Osborn, J. A., Green, R. M. E., Ivin, K. J., Rooney, J. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 899; (d) Kress, J., Aguero, A., Osborn, J. A., *J. Mol. Catal.* **1986**, *36*, 1; (e) Quignard, F., Leconte, M., Basset, J.-M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1816; (f) Katz, T. J., Sivavec, T. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 737; (g) Katz, T. J., Lee, S. J., Acton, N., *Tetrahedron Lett.* **1976**, *47*, 4247.

[5] Schrock, R. R., Murdzek, J. S., Bazan, G. C., Robbins, J., DiMare, M., O'Regan, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 3875.

[6] Nguyen, S. T., Johnson, L. K., Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3974.

[7] (a) Schrock, R. R., *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8141; (b) Grubbs, R. H., Miller, S. J., Fu, G. C., *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446; (c) Schrock, R. R., *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158.

[8] (a) Zhu, S. S., Cefalo, D. R., La, D. S., Jamieson, J. Y., Davis, W. M., Hoveyda, A. H., Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8251; (b) La, D. S., Ford, J. G., Sattely, E.

S., Bonitatebus, P. J., Schrock, R. R., Hoveyda, A. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11603.

[9] Alexander, J. B., La, D. S., Cefalo, D. R., Hoveyda, A. H., Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4041.

[10] Übersicht: Hoveyda, A. H., Schrock, R. R., *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 945.

[11] (a) Scholl, M., Ding, S., Lee, C. W., Grubbs, R. H., *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 953; (b) Chatterjee, A. K., Grubbs, R. H., *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1751.

[12] (a) Garber, S. B., Kingsbury, J. S., Gray, B. L., Hoveyda, A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8168; (b) Gessler, S., Randl, S., Blechert, S., *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, 9973.

[13] Mohr, B., Lynn, D. M., Grubbs, R. H., *Organometallics*, **1996**, *15*, 4317.

[14] Beispiele: -Epothilon: (a) Nicolaou, K. C., Roschangar, F., Vourloumis, D., *Angew. Chemie*, **1998**, *110*, 2120; (b) Nicolaou, K. C., Winssinger, N., Pastor, J., Ninkovic, S., Sarabia, F., He, Y., Vourloumis, D., Yang, Z., Li, T., Giannakakou, P, Hamel, E., *Nature*, **1997**, *387*, 268; (c) Meng, D., Su, D.-S., Balog, A., Bertinato, P., Sorensen, E. J., Danishefsky, S. J., Zheng, Y.-H., Chou, T. C., He, L., Horwitz, S. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2733.

-Ircinal A: Martin, S. F., Humphrey, J. M., Ali, A., Hillier, M. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 866.

-Roseophilin: (a) Fürstner, A., Weintritt, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 2817; (b) Fürstner, A., Weintritt, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2944.

[15] Fürstner, A., *Top. Organomet. Chem.*, **1998**, *1*, 37.

[16] Dräxler, A., Konietzny, A., *Lichtbogen*, **1986**, *35*, 24.

[17] Ohm, R. F., *Chemtech*, **1980**, 198.

[18] Lindmark-Hamberg, M., Wagener, K. B., *Makromolecules*, **1987**, *20*, 2951.

[19] Phillips Petroleum Company, *Hydrocarbon Process*, **1967**, *40*, 232.

[20] Freitas, E. R., Gum, C. R., *Chem. Eng. Prog.*, **1979**, *75*, 73.

[21] Snapper, M. L., Limanto, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8071.

[22] Stragies, R., Blechert, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 9584.

[23] Schaudt, M., Blechert, S., *J. Org. Chem.*, **2003,** *68*, 2913

[24] Übersichten: (a) Nicolaou, K. C., Roschangar, F., Vourloumis, D., *Angew. Chemie*, **1998**, *110*, 2120; (b) Nicolaou, K. C., Winssinger, N., Pastor, J., Ninkovic, S., Sarabia, F., He, Y., Vourloumis, D., Yang, Z., Li, T., Giannakakou, P, Hamel, E., *Nature*, **1997**, *387*, 268; (c) Meng, D., Su, D.-S., Balog, A., Bertinato, P., Sorensen, E. J., Danishefsky, S. J., Zheng, Y.-H., Chou, T. C., He, L., Horwitz, S. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2733.

[25] Huwe, C. M., Blechert, S., *Synthesis*, **1997**, 61.

[26] Cefalo, D. R., Kiely, A. F., Wuchrer, M., Jamieson, J. Y., Hoveyda, A. H., Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3139

[27] (a)Weskamp, T., Schattenmann, W. C., Spiegler, M., Herrmann, W. A., *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631; (b) Scholl, M., Ding, S., Lee, C. W., Grubbs, R. H., *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.

[28] Imhof, S., Randl, S., Blechert, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 1692.

[29] Randl, S., Gessler, S., Wakamatsu, H., Blechert, S., *Synlett* **2001**, 430.

[30] (a) Cossy, J., BouzBouz, S., Hoveyda, A. H., *J. Organomet. Chem.* **2001**, 327; (b) BouzBouz, S., Cossy, J., *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1451.

[31] (a) Wakamatsu, H., Blechert, S., *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 832; (b) Wakamatsu, H., Blechert, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2403; (c) Buschmann, N., Blechert, S., Manuskript in Vorbereitung.

[32] Stragies, R., Schuster, M., Blechert, S., *Angew. Chemie*, **1997**, *109*, 2628.

[33] (a) Nguyen, S. T., Grubbs, R. H., *J. Organomet. Chem.* **1995**, 195; (b) Ahmed, M., Barrett, A. G. M., Braddock, D. C., Cramp, S. M., Procopiou, P. A., *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8657; (c) Barrett, A. G. M., Cramp, S. M., Roberts, R. S., *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1038; (d) Nieczypor, P., Buchowicz, W., Meester, W. J. N., Rutjes, F. P. J. T., Mol, J. C., *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7103; (e) Schürer, S.C., Gesseler, S., Buschmann, N., Blechert, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, *39*, 3898.

[34] (a) Garber, S. B., Kingsbury, J. S., Gray, B. L., Hoveyda, A. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168; (b) Randl, S., Buschmann, N., Connon, S. J., Blechert, S., *Synlett* **2001**, 1547.

[35] Kingsbury, J. S., Garber, S. B., Giftos, J. M., Gray, B. L., Okamoto, M. M., Farrer, R. A., Fourkas, J. T., Hoveyda, A. H., *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4381.

[36] Paquette, L. A., Schloss, J. D., Efremov, I, Fabris, F., Gallou, F., Méndez-Andino, J, Yang, J, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 1259.

[37] Maynard, H. D., Grubbs, R. H., *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4137.

[38] Anh, Y. M., Yang, K. L., Georg, G. I., O*rg. Lett.* **2001**, 3, 1411.

[39] Cho, J. H., Kim, B. M., O*rg. Lett.* **2003**, **5**, 531.

[40] (a) Dräxler, A., Konietzny, A., *Lichtbogen*, **1986**, *35*, 24; (b) Ohm, R. F., *Chemtech*, **1980**, 198.

[41] (a) Wrobleski, A., Sahasrabudhe, K., Aube, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9974; (b) Connon, S. J., Dunne, A. M., Siegfried Blechert, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3835-3838; (c) Kingsbury, J. S., Garber, S. B., Giftos, J. M., Gray, B. L., Okamoto, M. M., Farrer, R. A., Fourkas, J. T., Hoveyda, A. H., *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4381.

[42] Bravo, F., AK Blechert, mündliche Mitteilungen.

[43] Brieger, G., Anderson, D. R., *J. Org. Chem.*, **1971,** *36*, 243.

[44] Haijun, J., Schleyer, P.R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1559.

[45] Kahanek, H., Hünig, S., *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 238.

[46] Botica, I., Mirrington, R. N., *Austr. J. Chem*., **1971**, *24*, 1467.

[47] (a) Henry, J. R., Marcin, L. R., McIntosh, M. C., Scola, P. M., Harris, G. D., Weinreb, S. M., *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 5709; (b) Übersicht: Mitsunobu, O., *Synthesis*, **1981**, 1.

[48] Padwa, A., Dimitroff, M., Waterson, A. G., *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 3986.

[49] (a) Baldwin, J. E., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734; (b) Schleyer, P. v. R., Williams, J. E., Blanchard, K. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2377.

[50] Reaktionsdauer jeweils mindestens 16 h.

[51] (a) McGrath, D. V., Grubbs, R.H., *Organometallics.*, **1994**, *13*, 224; (b) Almendros, B., Alonso, J. M., Moustafa, A., Alcaide, B., *Organ. Lett.*, **2001**, *23*, 3781; (c) Bourgeois, D., Pancrazi, A., Prunet, J., Nolan, S. P., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 247.

[52] Minger, T. L., Phillips, A. J., *Tetrahedron. Lett*., **2002**, *43*, 5357.

[53] (a) Tsubuki, M., Kanai, K., Keino, K., Kakinuma, N., Honda, T., *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2930; (b) Biellmann, J.-F.*Chem. Rev*. **2003**, im Druck.

[54] substituiert: (a) Neidhöfer, J., *persöhnliche Mitteilung*, unsubstituiert: (b) Eisele, D., *Dissertation*, TU Berlin, **1999**; (c) Adams, J. A., Ford, J. G. Stamatos, P. J., Hoveyda, A. H., *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9690., zu Ringumlagerungsmetathesen von Cyclohexenallylethern: (d) Zuercher, J. W., Hashimoto, M., Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6634., zu Ringumlagerungsmetathesen von Cyclopentenallylethern: (e) Ovaa, H., Stapper, C., van der Marel, G. A., Overkleeft, H. S., van Boom, J. H., Blechert, S., *Tetrahedron. Lett*., **2002**, *58*, 7503; zu unsubstituierten Systemen siehe auch: Adams, J. A., Ford, J. G. Stamatos, P. J., Hoveyda, A. H., *J. Org. Chem*. **1999**, *64*, 9690.

[55] Nicolaou, K. C., Zhong, Y. -L., Baran, P. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7596.

[56] (a) Luche, J., -L., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2226; (b) Gemal, A. L., Luche, J. –M., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5454.

[57] Georghiou, P. E., McDiarmid, M. A., *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1759.

[58] Fukuyama, T., Jow, C.-K., C, M., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 6373.

[59] Gemal, A. L., Luche, J. –M., *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 4187.

[60] siehe hierzu: (a) Ciceri, P., Demnitz, F. W. J., *Tetrahedron. Lett*., **1997**, *38*, 389; (b) Pemp, A., Seifert, K. –H., *Tetrahedron. Lett*., **1997**, *38*, 2181.

[61] Zoretic, P. A., Chambs, R. J., *J. Org. Chem.*, **1985**, 2981.

[62] (a) Stragies, R., Blechert, S., *Synlett*, **1998**, 169; (b) Stapper, C., *Dissertation*, TU Berlin, **2001**.

[63] Scherlitz-Hofmann, I., Dubs, M., Prousa, R., Schönecker, B., Droescher, P., Schick, H., Schrötter, E., *Synthesis*, **1999**, 1331.

[64] Gunatilaka, A. A. L., Gopichand, Y., Schmitz, F. J., Djerassi, C., *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 3860.

[65] Dalton, F., Meakins, G. D., *J. Chem. Soc.* **1961**, 1880.

[66] Nicolaou, K. C., Gray, D. L. F., Tamsyn, M., Harrison, S. T., *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1038.

[67] Rückert, A. *Dissertation*, TU Berlin, **1999**.

[68] (a) Gosh, A.K., Cappiello, J., Shin, D., *Tetrahedron Lett*., **1998**, *39*, 4651; (b) Gosh, A.K., Hussian, K. A., *Tetrahedron Lett*., **1998**, *39*, 1881; (c) Dirat, O., Kouklovski, C., Langlois, Y., Lesot, P., Courtieu, J., *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 3197; (d) Gosh, A.K., Liu, C., *Chem. Commun.*, **1999**, 1743; (e) Wipf, P, Weiner, W. S., *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 5321; (f) Winkler, J. D., Holland, J. M., Kasparec, J., Axelsen, P. H., *Tetrahedron*, 1999, 55, 8199; Cossy, J., Bauer, D., Bellosta, V., *Tetrahedron Lett*., **1999**, *40*, 4187.