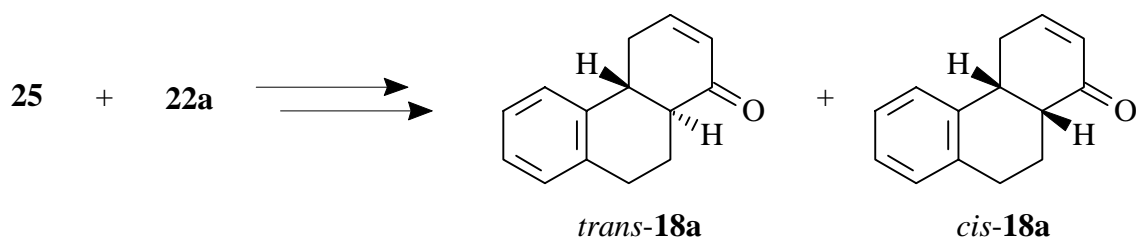


4. Sequentielle Transformationen von α,β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen mit 1-alkylsubstituierten Homoallylalkoholen

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Ein Gemisch aus 1.00 mmol Carbonylverbindung, 2.50 mmol Homoallylalkohol, 1.0 g (8.0 mmol) Hünig-Base, 42 mg (1.0 mmol) LiCl, 11.2 mg (5.00 Mol-%) Palladiumacetat und 25 ml wasserfreiem DMF wird unter N_2 in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 2 d bei 80 °C umgesetzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert (Badtemperatur 50 °C, 10 mbar) und der Rückstand in 20 ml MTBE und 50 ml Wasser aufgenommen. Die organische Phase trennt man ab und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit 20 ml MTBE. Die vereinigten Extrakte werden über Kieselgel filtriert und das eingeeengte Reaktionsgemisch 1 h bei 50 °C/0.5 mbar im Kugelrohrföfen konzentriert. Das Produktgemisch der palladiumkatalysierten Reaktion wird sauer zyklisiert: Das in 10 ml Chloroform gelöste Reaktionsgemisch wird unter Zusatz von 19 mg (0.10 mmol) pTsOH 2 d unter Rückfluß (Badtemperatur 80 °C) erhitzt. Nach Zugabe von 100 mg $NaHCO_3$ zur Neutralisation wird über Kieselgel filtriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Produktgemisch durch Flash-Chromatographie gereinigt.

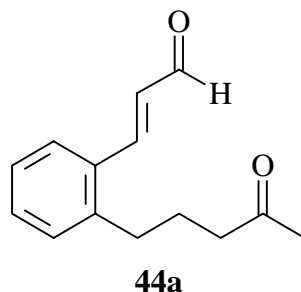
4.1. Reaktionen von *E*-3-(2-Bromphenyl)-propenal (**25**)

4.1.1. Reaktion mit 4-Penten-2-ol (**22a**)



Ein Gemisch aus 211 mg (1.00 mmol) Aldehyd **25**, 215 mg (2.50 mmol) Pentenol **22a**, 1.0 g (8.0 mmol) Hünig-Base, 42 mg (1.0 mmol) LiCl, 11.2 mg (5.00 Mol-%) Palladiumacetat und 25 ml wasserfreiem DMF wird unter N_2 in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 2 d bei 80 °C gemäß der Arbeitsvorschrift 4. umgesetzt. Als Hauptprodukt

der palladiumkatalysierten Reaktion kann *E*-3-[2-(4-Oxo-1-pentyl)-phenyl]-propenal (**44a**)^{*)} spektroskopisch nachgewiesen werden.



C₁₄H₁₆O₂ (216.28 g/mol)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2998 cm⁻¹ (w), 2946 (m), 2746 (w), 1710 (s, COCH₃), 1675 (s, CHO), 1619 (m), 1599 (m), 1481 (m), 1408 (w), 1366 (m), 1292 (w), 1217 (w), 1180 (m), 1128 (m), 1096 (w), 1012 (w), 975 (m), 754 (m).

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.85 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 2.14 (s, 3H, CH₃), 2.51 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.78 (m, 2H), 6.67 (dd, *J* = 15.8, 7.7 Hz, 1H, ArCH=CH), 7.20-7.29 (m, 2H), 7.35 ("td", "*J*" = 7.4, 1.5 Hz, 1H), 7.61 ("dd", "*J*" = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 7.94 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H, ArCH=CH), 9.79 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, CHO).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 25.34 (t, ArCH₂CH₂), 30.10 (q, CH₃), 32.48 (t, ArCH₂), 42.53 (t, CH₂CH₂CO), 126.91 (d), 126.94 (d), 129.89 (d), 130.32 (d), 131.04 (d), 132.55 (s), 141.81 (s), 149.98 (d, ArCH=CH), 193.97 (d, CHO), 208.10 (s, COCH₃).

Das in 10 ml Chloroform gelöste Produktgemisch der palladiumkatalysierten Reaktion wird unter Zusatz von 19 mg (0.10 mmol) pTsOH 2 d gemäß der Arbeitsvorschrift 4. unter Rückfluß (Badtemperatur 80 °C) umgesetzt. DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 4:1): *R_f* = 0.46 (*trans*-**18a**), 0.38 (*cis*-**18a**), 0.07, 0.04, 0.00. Das Lösungsmittel wird

^{*)}Eine Probe der zur Polykondensation neigenden Dicarbonylverbindung **44a** kann durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/MTBE 2:1) in >80 % Reinheit als gelbliches Öl erhalten werden.

abdestilliert und der rotbraune Rückstand durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/MTBE 6:1) fraktioniert:

1. Fraktion: 71 mg (36 %)^{*)} (4*aR**,10*aS**)-4a,9,10,10a-Tetrahydro-phenanthren-1(4*H*)-on (*trans*-**18a**), farbloser Feststoff mit Schmp. 90 °C.

C₁₄H₁₄O (198.26 g/mol):	Ber.: C 84.81	H 7.12
	Gef.: C 84.76	H 7.11

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3018 cm⁻¹ (w), 2922 (s), 2868 (m), 2840 (m), 1672 (s, CO), 1489 (m), 1450 (m), 1432 (m), 1371 (m), 1353 (m), 1286 (w), 1226 (w), 1178 (w), 1130 (m), 1096 (m), 1071 (m), 1041 (m), 963 (w), 893 (w), 852 (w), 788 (w), 751 (s), 717 (w).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 225 nm (3.78), 259 (2.53, sh), 265 (2.64), 273 (2.62).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.59 (m, 1H, 10-H_{ax}), 2.36 (m, 1H, 10a-H), 2.42 ("ddq", "*J*" = 19.5, 12.0, 2.1 Hz, 1H, 4-H_{ax}), 2.54 (m, 1H, 10-H_{eq}), 2.90 (m, 2H, 9-H), 3.09-3.18 (m, 2H, 4-H_{eq}, 4a-H), 6.15 (ddd, *J* = 10.0, 3.0, 0.9 Hz, 1H, 2-H), 7.08 (ddd, *J* = 10.0, 5.8, 2.1 Hz, 1H, 3-H), 7.11-7.22 (m, 3H), 7.27 ("d", "*J*" = 7.5 Hz, 1H, 5-H).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.46 (m, 1H, 10-H_{ax}), 1.74 ("ddt", "*J*" = 18.5, 11.2, 2.2 Hz, 1H, 4-H_{ax}), 1.87 (m, 1H, 10a-H), 2.35 (dt, *J* = 18.5, 5.3 Hz, 1H, 4-H_{eq}), 2.48-2.59 (m, 3H, 9-H, 10-H_{eq}), 2.68 ("td", "*J*" = 12.1, 4.5 Hz, 1H, 4a-H), 6.00 (ddd, *J* = 10.0, 3.0, 0.9 Hz, 1H, 2-H), 6.28 (ddd, *J* = 10.0, 6.0, 2.1 Hz, 1H, 3-H), 6.88-6.91 (m, 2H, 5-H, 8-H), 7.01 ("td", "*J*" = 7.2, 1.1 Hz, 1H), 7.05 ("td", "*J*" = 7.4, 1.3 Hz, 1H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 21.54 (t, C-10), 29.18 (t, C-9), 32.47 (t, C-4), 39.76 (d, C-4a), 48.91 (d, C-10a), 125.62 (d, C-5), 126.09 (d), 126.40 (d), 129.35 (d), 129.76 (d, C-2), 136.69 (s), 137.80 (s), 148.50 (d, C-3), 200.55 (s, C-1).

MS (70 eV, 70 °C); *m/z* (%): 199 (16) [M⁺+1], 198 (100) [M⁺], 197 (20), 183 (20), 141 (15), 130 (57), 129 (34), 128 (30), 117 (21), 116 (15), 115 (28).

^{*)} Ausbeute bezogen auf beide Stufen.

2. Fraktion: 61 mg (31 %)^{*)} (*4aR**, *10aR**)-4a,9,10,10a-Tetrahydro-phenanthren-1(4*H*)-on (*cis*-**18a**), gelbliches Öl.

C₁₄H₁₄O (198.26 g/mol): Ber.: C 84.81 H 7.12
 Gef.: C 84.72 H 7.18

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3030 cm⁻¹ (w), 2927 (m), 1665 (s, CO), 1451 (w), 1432 (w), 1386 (m), 1359 (w), 1344 (w), 1277 (m), 1261 (m), 1246 (w), 1166 (w), 1106 (w), 1038 (w), 980 (w), 953 (w), 930 (w), 852 (w), 763 (s), 725 (w).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 213 nm (3.92), 266 (2.66), 273 (2.62).

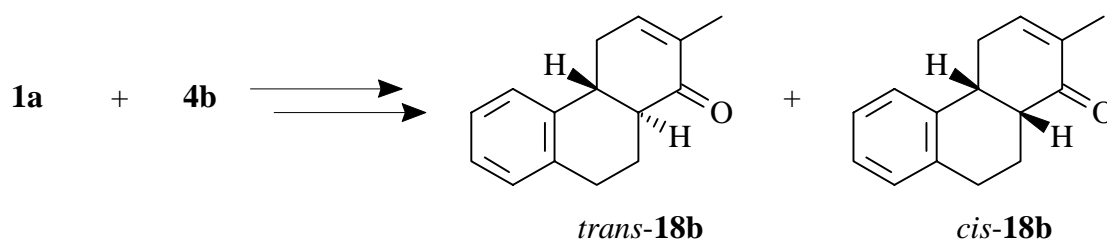
¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.94 (m, 2H, 10-H), 2.43 ("ddt", "*J*" = 19.4, 11.0, 2.6 Hz, 1H, 4-H_{ax}), 2.60 ("dtd", "*J*" = 19.4, 5.7, 1.2 Hz, 1H, 4-H_{eq}), 2.70 ("dt", "*J*" = 12.2, 4.5 Hz, 1H, 10a-H), 2.93 (m, 2H, 9-H), 3.40 (m, 1H, 4a-H), 6.10 ("ddd", "*J*" = 10.2, 1.2, 0.7 Hz, 1H, 2-H), 6.96 ("dddd", "*J*" = 10.2, 5.7, 2.5, 0.4 Hz, 1H, 3-H), 7.09-7.18 (m, 4H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 21.28 (t, C-10), 28.83 (t, C-9), 31.82 (t, C-4), 37.45 (d, C-4a), 46.20 (d, C-10a), 126.04 (d), 126.60 (d), 128.38 (d), 129.10 (d, C-2), 129.35 (d), 135.35 (s), 138.23 (s), 148.94 (d, C-3), 202.04 (s, C-1).

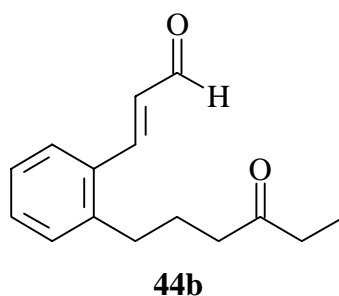
MS (70 eV, 120 °C); *m/z* (%): 199 (16) [M⁺+1], 198 (100) [M⁺], 197 (24), 183 (28), 165 (11), 141 (14), 131 (11), 130 (99), 129 (72), 128 (54), 127 (16), 117 (13), 116 (14), 115 (47), 77 (10), 55 (11).

^{*)} Ausbeute bezogen auf beide Stufen.

4.1.2. Reaktion mit 5-Hexen-3-ol (22b)



Ein Gemisch von 211 mg (1.00 mmol) Aldehyd **25**, 250 mg (2.50 mmol) Hexenol **22b**, 1.0 g (8.0 mmol) Hünig-Base, 42 mg (1.0 mmol) LiCl, 11.2 mg (5.00 Mol-%) Palladiumacetat und 25 ml wasserfreiem DMF wird unter N₂ in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 2 d bei 80 °C gemäß der Arbeitsvorschrift 4. umgesetzt. DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 2:1): $R_f = 0.76, 0.32$ (**44b**), 0.16, 0.00. Als Hauptprodukt der palladiumkatalysierten Reaktion kann *E*-3-[2-(4-Oxo-1-hexyl)-phenyl]-propenal (**44b**)^{*)} spektroskopisch nachgewiesen werden.



C₁₅H₁₈O₂ (230.31 g/mol)

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3065$ cm⁻¹ (w), 3024 (w), 2974 (m), 2938 (m), 1710 (s, COCH₂CH₃), 1675 (s, CHO), 1620 (w), 1599 (w), 1482 (w), 1456 (w), 1410 (m), 1374 (m), 1292 (m), 1216 (m), 1164 (m), 1129 (m), 976 (w), 869 (w), 756 (m).

^{*)} gelbliches Öl, vgl. Anmerkung Dicarbonylverbindung **44a**.

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.06 (t, J = 7.3 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.87 (m, 2H, ArCH₂CH₂), 2.45 (q, J = 7.3 Hz, 2H, CH₂CH₃), 2.49 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 2.79 (m, 2H), 6.68 (dd, J = 15.8, 7.7 Hz, 1H, ArCH=CH), 7.22-7.30 (m, 2H), 7.36 ("t", " J " = 7.4 Hz, 1H), 7.94 (d, J = 15.7 Hz, 1 H, ArCH=CH), 9.80 (d, J = 7.7 Hz, 1H, CHO).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 7.84 (q, CH₂CH₃), 25.44 (t, ArCH₂CH₂), 32.60 (t, ArCH₂), 36.08 (t, CH₂CH₃), 41.19 (t, CH₂CH₂CO), 126.91 (d), 126.95 (d), 129.89 (d), 130.35 (d), 131.06 (d), 132.56 (s), 141.92 (s), 150.07 (d, ArCH=CH), 194.07 (d, CHO), 210.88 (s, COCH₂CH₃).

Das in 10 ml Chloroform gelöste Produktgemisch der palladiumkatalysierten Reaktion wird unter Zusatz von 19 mg (0.10 mmol) pTsOH 2 d gemäß der Arbeitsvorschrift 4. unter Rückfluß (Badtemperatur 80 °C) umgesetzt. DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 4:1): R_f = 0.46 (*trans*-**18b**), 0.36 (*cis*-**18b**), 0.14, 0.08, 0.00. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/MTBE 6:1) fraktioniert:

1. Fraktion: 27 mg (13 %)^{*)} (*4aR**,*10aS**)-4a,9,10,10a-Tetrahydro-2-methyl-phenanthren-1(4*H*)-on (*trans*-**18b**), farbloser Feststoff mit Schmp. 68°C.

C₁₅H₁₆O (212.29 g/mol):	Ber.: C 84.87	H 7.60
	Gef.: C 84.75	H 7.61

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹ (w), 2923 (m), 2866 (w), 2839 (w), 1672 (s, CO), 1489 (w), 1450 (m), 1432 (w), 1371 (m), 1353 (w), 1285 (w), 1226 (w), 1130 (w), 1095 (w), 1072 (w), 1040 (w), 963 (w), 893 (w), 853 (w), 788 (w), 750 (m), 717 (w).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 216 nm (3.99), 232 (3.92), 265 (2.78), 272 (2.77).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.57 (m, 1H, 10-H_{ax}), 1.85 ("q", " J " = 1.3 Hz, 3H, CH₃), 2.31 (m, 1H, 10a-H), 2.45 ("ddt", " J " = 19.2, 12.0, 2.5 Hz, 1H, 4-H_{ax}), 2.56 ("ddt", " J " = 13.5, 5.4, 2.9 Hz, 1H, 10-H_{eq}), 2.89 (m, 2H, 9-H), 3.05-3.13 (m, 2H, 4-H_{eq}, 4a-H), 6.83 (m, 1H, 3-H), 7.01-7.21 (m, 3H), 7.27 ("d", " J " = 7.5 Hz, 1H, 5-H).

^{*)} Ausbeute bezogen auf beide Stufen.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 15.97 (q, CH₃), 21.84 (t, C-10), 29.31 (t, C-9), 32.40 (t, C-4), 40.02 (C-4a), 48.83 (C-10a), 125.56 (d, C-5), 126.04 (d), 126.30 (d), 129.28 (d), 135.62 (s), 136.68 (s), 138.16 (s), 143.27 (d, C-3), 200.70 (s, C-1).

MS (70 eV, 60 °C); m/z (%): 213 (16) [M⁺+1], 212 (100) [M⁺], 197 (33) [M⁺-CH₃], 169 (15), 141 (12), 131 (6), 130 (80), 129 (36), 128 (27), 117 (21), 116 (11), 115 (26), 82 (19).

2. Fraktion: 108 mg (51 %)^{*)} (4*aR**,10*aR**)-4a,9,10,10a-Tetrahydro-2-methyl-phenanthren-1(4*H*)-on (*cis*-**18b**), farbloser Feststoff mit Schmp. 82-83 °C.

C₁₅H₁₆O (212.29 g/mol):	Ber.: C 84.87	H 7.60
	Gef.: C 84.93	H 7.64

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3017 cm⁻¹ (w), 2924 (m), 1664 (s, CO), 1487 (w), 1449(m), 1431 (m), 1366 (m), 1245 (w), 1118 (w), 1095 (m), 1068 (w), 1043 (w), 967 (w), 881 (w), 824 (w), 798 (w), 768 (m), 747 (m), 720 (w).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 216 nm (3.93), 235 (3.92), 265 (2.92, sh), 272 (2.80).

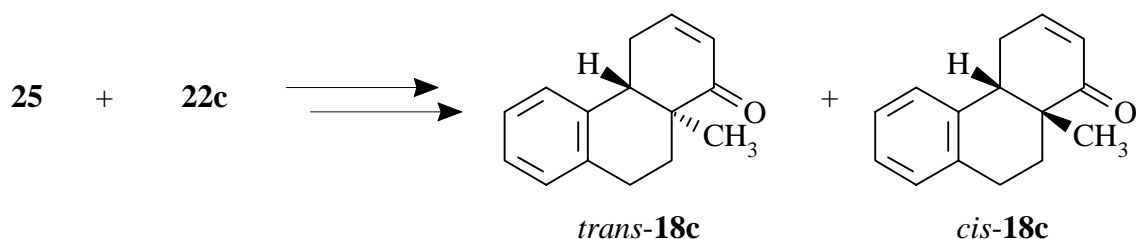
¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.83 ("dt", "J" = 2.6, 1.4 Hz, 3H, CH₃), 1.93 (m, 2H, 10-H), 2.43 ("ddt", "J" = 19.1, 11.2, 2.6 Hz, 1H, 4-H_{ax}), 2.54 ("ddt", "J" = 19.1, 5.8, 1.3 Hz, 1H, 4-H_{eq}), 2.71 (ddd, J = 12.4, 5.1, 3.8 Hz, 1H, 10a-H), 2.93 (m, 2H, 9-H), 3.39 ("dt", J = 11.2, 5.4 Hz, 1H, 4a-H), 6.72 (m, 1H, 3-H), 7.09-7.17 (m, 4H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 16.05 (q, CH₃), 21.40 (t, C-10), 29.02 (t, C-9), 32.13 (t, C-4), 37.96 (d, C-4a), 46.27 (d, C-10a), 126.03 (d), 126.52 (d), 128.38 (d), 129.33 (d), 135.01 (s), 135.47 (s), 138.66 (s), 143.91 (d, C-3), 201.96 (s, C-1).

MS (70 eV, 80 °C); m/z (%): 213 (17) [M⁺+1], 212 (100) [M⁺], 197 (39) [M⁺-CH₃], 169 (7), 141 (7), 131 (11), 130 (98), 129 (40), 128 (25), 117 (9), 116 (6), 115 (25), 82 (24), 54 (10).

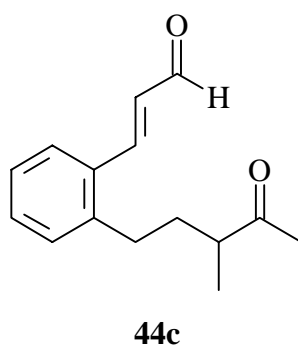
^{*)} Ausbeute bezogen auf beide Stufen.

4.1.3. Reaktion mit 3-Methyl-4-penten-2-ol (22c)



4.1.3.1. *E*-3-[2-(3-Methyl-4-oxo-1-pentyl)-phenyl]-propenal (**44c**)

Ein Gemisch aus 211 mg (1.00 mmol) Aldehyd **25**, 250 mg (2.50 mmol) Pentenol **22c**, 1.0 g (8.0 mmol) Hünig-Base, 42 mg (1.0 mmol) LiCl, 11.2 mg (5.00 Mol-%) Palladiumacetat und 25 ml wasserfreiem DMF wird unter N₂ in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 2 d bei 80 °C gemäß der Arbeitsvorschrift 4. umgesetzt. DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 2:1): *R_f* = 0.66, 0.28 (**44c**), 0.11, 0.00. Die Fraktion mit *R_f* = 0.28 wird isoliert. Ausb.: 136 mg (58 %) **44c**^{*)} in >80 % Reinheit, gelbliches Öl.



C₁₅H₁₈O₂ (230.31 g/mol)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2964 cm⁻¹ (m), 2879 (w), 2823 (w), 2751 (w), 1706 (s, COCH₃), 1675 (s, CHO), 1619 (m), 1599 (m), 1481 (w), 1457 (w), 1356 (w), 1291 (w), 1260 (m), 1216 (w), 1191 (w), 1160 (w), 1129 (s), 1017 (m), 973 (w), 872 (w), 798 (m), 754 (m).

^{*)} Substanz neigt zur Polykondensation.

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 (d, J = 7.1 Hz, 3H, CHCH₃), 1.59 (m, 1H, ArCH₂CH₂), 1.96 (m, 1H, ArCH₂CH₂), 2.17 (s, 3H, COCH₃), 2.57-2.78 (m, 3H, CHCH₃, ArCH₂), 6.68 (dd, J = 15.8, 7.7 Hz, 1H, ArCH=CH), 7.21-7.29 (m, 2H), 7.36 ("td", " J " = 7.4, 1.5 Hz, 1H), 7.61 ("dd", " J " = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.90 (d, J = 15.8 Hz, 1H, ArCH=CH), 9.80 (d, J = 7.7 Hz, 1H, CHO).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 16.82 (q, CHCH₃), 28.30 (q, COCH₃), 31.02 (t), 34.46 (t), 46.61 (d, CHCH₃), 126.89 (d), 126.92 (d), 129.91 (d), 130.20 (d), 131.07 (d), 132.45 (s), 141.90 (s), 149.85 (d, ArCH=CH), 193.87 (d, CHO), 211.70 (s, COCH₃).

4.1.3.2. Zweistufige Reaktionsführung

Ein Gemisch aus 211 mg (1.00 mmol) Aldehyd **25**, 250 mg (2.50 mmol) Pentenol **22c**, 1.0 g (8.0 mmol) Hünig-Base, 42 mg (1.0 mmol) LiCl, 11.2 mg (5.00 Mol-%) Palladiumacetat und 25 ml wasserfreiem DMF wird gemäß der Arbeitsvorschrift 4. unter N₂ in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 2 d bei 80 °C umgesetzt und das in 10 ml Chloroform gelöste Produktgemisch der palladiumkatalysierten Reaktion unter Zusatz von 19 mg (0.10 mmol) pTsOH 2 d unter Rückfluß (Badtemperatur 80 °C) zyklisiert. DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 2:1): R_f = 0.79, 0.58 (**18c**), 0.38, 0.17, 0.08, 0.00. Durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/MTBE 6:1) erhält man 102 mg (48 %)^{*)} 4a,9,10,10a-Tetrahydro-10a-methyl-phenanthren-1(4H)-on (**18c**) im *cis/trans*-Verhältnis 5:1 als gelbliches Öl.

C₁₅H₁₆O (212.29 g/mol):	Ber.: C 84.87	H 7.60
	Gef.: C 84.62	H 7.54

^{*)} Ausbeute bezogen auf beide Stufen.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): Signale von *cis*-**18c**: δ = 1.15 ("s", 3H, CH₃), 1.56 ("dtd", "J" = 13.3, 4.9, 1.4 Hz, 1H, 10-H_{eq}), 2.09 (dt, J = 13.4, 9.0 Hz, 1H, 10-H_{ax}), 2.44 (ddt, J = 19.5, 10.2, 2.7 Hz, 1H, 4-H_{ax}), 2.62 (dtd, J = 19.5, 5.2, 1.2 Hz, 1H, 4-H_{eq}), 2.90 (m, 2H, 9-H), 3.05 (m, 1H, 4a-H), 6.04 (ddd, J = 10.1, 2.7, 1.2 Hz, 1H, 2-H), 6.87 (ddd, J = 10.0, 5.5, 2.7 Hz, 1H, 3-H), 7.08-7.16 (m, 4H). Ausgewählte Signale von *trans*-**18c**: δ = 0.98 (d, J = 0.5 Hz, 3H, CH₃), 1.76 (m, 1H, 10-H_{ax}), 2.25 (ddd, J = 13.8, 5.3, 3.5 Hz, 1H, 10-H_{eq}), 3.21 (dd, J = 11.2, 4.8 Hz, 1H, 4a-H), 7.02 ("ddd", "J" = 10.1, 5.9, 2.2 Hz, 1H, 3-H), 7.24 (m, 1H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): Signale von *cis*-**18c**: δ = 20.01 (q, CH₃), 25.07 (t, C-9), 26.50 (t, C-10), 33.10 (t, C-4), 44.03 (s, C-10a), 44.12 (d, C-4a), 126.01 (d), 126.41 (d), 128.59 (d), 128.81 (d, C-2), 129.31 (d), 134.51 (s), 138.41 (s), 147.30 (d, C-3), 204.41 (s, C-1). Signale von *trans*-**18c**: δ = 15.00 (q, CH₃), 25.63 (t, C-9), 27.59 (t, C-4), 28.62 (t, C-10), 41.73 (d, C-4a), 43.52 (s, C-10a), 125.53 (d), 126.06 (d), 126.27 (d), 127.99 (d, C-2), 129.11 (d), 135.62 (s), 136.65 (s), 147.27 (d, C-3), 204.95 (s, C-1).

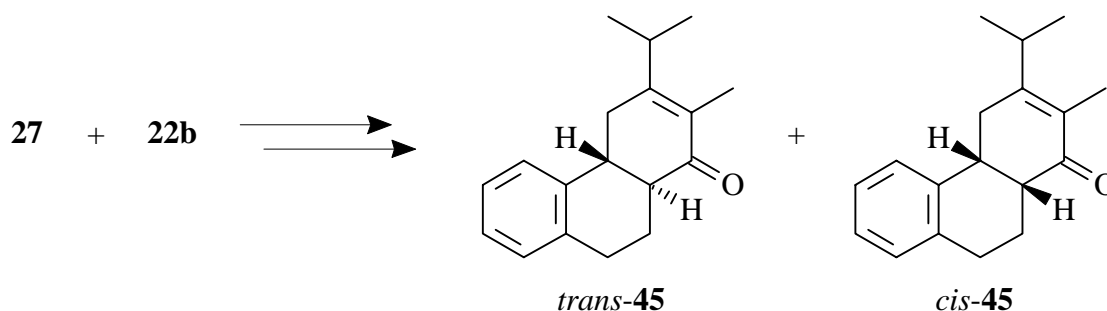
MS (70 eV; 120 °C); m/z (%): 213 (8) [M⁺+1], 212 (43) [M⁺], 198 (17), 197 (96) [M⁺-CH₃], 179 (13), 144 (56), 143 (14), 141 (16), 130 (17), 129 (100), 128 (48), 127 (13), 115 (19), 91 (12), 44 (11).

4.1.3.3. Einstufige Reaktionsführung

Ein Gemisch von 211 mg (1.00 mmol) Aldehyd **25**, 250 mg (2.50 mmol) Pentenol **22c**, 1.0 g (8.0 mmol) Hünig-Base, 42 mg (1.0 mmol) LiCl, 11.2 mg (5.00 Mol-%) Palladiumacetat und 5 ml wasserfreiem DMF wird unter N₂ in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 2 d bei 120 °C umgesetzt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser extrahiert man dreimal mit 10 ml MTBE und wäscht die vereinigten Extrakte mit 20 ml Wasser. Die Waschlösung wird mit 10 ml Essigsäureethylester rückextrahiert, die organischen Phasen über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/MTBE 6:1) erhält man 51 mg (24 %) 4a,9,10,10a-Tetrahydro-10a-methyl-phenanthren-1(4H)-on (**18c**) im *cis/trans*-Verhältnis 7:9 als gelbliches Öl. Weitere Produkte werden nicht beobachtet.

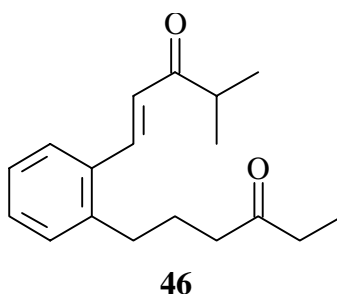
4.2. Reaktionen von α,β -ungesättigten Ketonen mit 5-Hexen-3-ol (22b)

4.2.1. Reaktion mit *E*-1-(2-Bromphenyl)-4-methyl-1-penten-3-on (27)



4.2.1.1. Zweistufige Reaktionsführung

Ein Gemisch aus 253 mg (1.00 mmol) Keton (**27**), 250 mg (2.50 mmol) Hexenol (**22b**), 1.0 g (8.0 mmol) Hünig-Basis, 42 mg (1.0 mmol) LiCl, 11.2 mg (5.00 Mol-%) Palladiumacetat und 25 ml wasserfreiem DMF wird unter N₂ in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 2 d bei 80 °C gemäß der Arbeitsvorschrift 4. umgesetzt. DC (Kieselgel, Petroläther/MTBE 2:1): $R_f = 0.87, 0.79, 0.47$ (**46**), 0.34, 0.00. Die Fraktion mit $R_f = 0.47$ wird durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petroläther/MTBE 2:1) isoliert: 209 mg (77 %) *E*-4-Methyl-1-[2-(4-oxo-1-hexyl)-phenyl]-1-penten-3-on (**46**), gelbliches Öl.



C₁₈H₂₄O₂ (272.39 g/mol):

Ber.: C 79.37 H 8.88

Gef.: C 79.29 H 8.79

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3062 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3020 (w), 2972 (s), 2936 (s), 2875 (m), 1687 (s), 1661 (s), 1608 (s), 1596 (s), 1567 (m), 1482 (m), 1462 (m), 1412 (w), 1382 (m), 1305 (w), 1206 (m), 1148 (w), 1115 (m), 1058 (m), 984 (m), 862 (w), 762 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 212 nm (3.99), 226 (3.94), 286 (4.12).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.05$ (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.20 (d, $J = 6.90$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.85 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 2.41 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 2.46 ("t", " J " = 7.2 Hz, 2H), 2.76 ("t", $J = 7.9$ Hz, 2H), 3.00 (sept., $J = 6.90$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.75 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H, $\text{ArCH}=\text{CH}$), 7.19 (dd, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 1H), 7.23 ("td", " J " = 7.6, 1.1 Hz, 1H), 7.31 ("td", " J " = 7.5, 1.4 Hz, 1H), 7.61 ("dd", " J " = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.96 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H, $\text{ArCH}=\text{CH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.80$ (q, CH_2CH_3), 18.50 (q, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.37 (t, ArCH_2CH_2), 32.50 (t, ArCH_2), 35.95 (t, CH_2CH_3), 39.31 (d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 41.42 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 125.90 (d), 126.52 (d), 126.63 (d), 130.12 (d), 130.15 (d), 133.26 (s), 139.63 (d, $\text{ArCH}=\text{CH}$), 141.85 (s), 203.87 (s, $\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$), 210.98 (s, COCH_2CH_3).

MS (70 eV; 120 °C); m/z (%): 272 (0.8) [M^+], 229 (47), 173 (26), 157 (31), 145 (19), 129 (25), 128 (14), 115 (11), 99 (26), 71 (20), 57 (100) [$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$], 42 (39).

Das Diketon **46** wird sauer zyklisiert: Eine Lösung von 171 mg (0.628 mmol) Diketon **46** in 10 ml Chloroform wird unter Zusatz von 12 mg (10 Mol-%) pTsOH 2 d unter Rückfluß (Badtemperatur 80 °C) umgesetzt und gemäß Arbeitsvorschrift 4. aufgearbeitet. DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 2:1): $R_f = 0.75$ (*trans*-**45**), 0.64 (*cis*-**45**), 0.45, 0.32, 0.19, 0.00. Das Produktgemisch wird durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/MTBE 4:1) aufgetrennt:

1. Fraktion: 58 mg (36 %) (*4aR**,*10aS**)-4a,9,10,10a-Tetrahydro-3-isopropyl-2-methylphenanthren-1(4*H*)-on (*trans*-**45**), farbloser Feststoff mit Schmp. 77 °C.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$ (254.37 g/mol):	Ber.:	C 84.99	H 8.72
	Gef.:	C 84.91	H 8.74

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3068 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3017 (w), 2971 (m), 2927 (m), 2876 (m), 2836 (w), 1654 (s), 1616 (s), 1487 (m), 1451 (m), 1431 (m), 1380 (m), 1365 (m), 1340 (w),

1310 (m), 1281 (w), 1230 (w), 1178 (w), 1158 (w), 1135 (w), 1098 (w), 1058 (w), 1031 (w), 1015 (m), 931 (w), 913 (w), 884 (w), 863 (w), 823 (w), 793 (w), 753 (s), 741 (s), 711 (w), 669 (w), 629 (w), 615 (w), 574 (w), 438 (w).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 215 nm (3.95), 243 (4.00), 273 (2.77).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.10 (d, J = 6.9 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.17 (d, J = 6.9 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.55 (m, 1H, 10- H_{ax}), 1.83 ("q", " J " = 1.2 Hz, 3H, CH_3), 2.19-2.26 (m, 2H, 4- H_{ax} , 10a-H), 2.53 ("ddt", " J " = 13.4, 8.1, 2.9 Hz, 1H, 10- H_{eq}), 2.83-2.93 (m, 3H, 4a-H, 9-H), 3.09-3.13 (m, 2H, 4- H_{eq} , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.13 ("d", " J " = 7.3 Hz, 1H, 8-H), 7.16 ("t", " J " = 7.2 Hz, 1H, 7-H), 7.20 ("t", " J " = 7.3 Hz, 1H, 6-H), 7.34 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 10.48 (q, CH_3), 19.66 (q, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.27 (q, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.15 (t, C-10), 29.36 (t, C-9), 31.12 (t, C-4), 31.49 (d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 39.05 (d, C-4a), 48.20 (d, C-10a), 125.50 (d, C-5), 125.96 (d, C-6), 126.29 (d, C-7), 129.35 (d, C-8), 129.36 (s), 136.89 (s), 138.33 (s), 161.10 (s, C-3), 200.58 (s, C-1).

MS (70 eV; 85 °C); m/z (%): 255 (12) [$\text{M}^+ + 1$], 254 (56) [M^+], 212 (17), 211 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 183 (38), 141 (11), 130 (18), 129 (19), 128 (15), 124 (17), 117 (13), 115 (14), 109 (22).

2. Fraktion: 74 mg (46 %) (*4aR**, *10aR**)-4a,9,10,10a-Tetrahydro-3-isopropyl-2-methylphenanthren-1(4*H*)-on (*cis*-**45**), farbloser Feststoff mit Schmp. 88 °C.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$ (254.37 g/mol):	Ber.:	C 84.99	H 8.72
	Gef.:	C 84.85	H 8.47

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3058 cm^{-1} (w), 3019 (w), 2959 (s), 2887 (s), 2838 (m), 1642 (s), 1618 (s), 1579 (w), 1485 (w), 1457 (m), 1430 (w), 1379 (w), 1360 (w), 1349 (w), 1328 (w), 1317 (m), 1297 (w), 1286 (w), 1272 (w), 1252 (w), 1203 (w), 1191 (w), 1182 (w), 1165 (w), 1136 (w), 1115 (w), 1090 (w), 1071 (w), 1049 (w), 1031 (w), 1011 (w), 972 (w), 949 (w), 937 (w), 904 (w), 862 (w), 852 (w), 811 (w), 781 (w), 753 (s), 738 (w), 724 (m), 644 (w), 614 (w), 569 (w), 521 (w), 472 (w), 457 (w), 441 (w), 421 (w).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 211 nm (3.92), 246 (3.98), 271 (2.94, sh).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.99 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.13 (d, J = 6.9 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.84 ("q", " J " = 1.1 Hz, 3H, CH₃), 1.93 (m, 2H, 10-H), 2.32 (ddq, J = 18.4, 11.5, 2.3 Hz, 1H, 4-H_{ax}), 2.51 (ddd, J = 18.4, 5.3, 1.0 Hz, 1H, 4-H_{eq}), 2.68 (m, 1H, 10a-H), 2.92 ("t", " J " = 6.5 Hz, 2H, 9-H), 3.03 ("sept.", " J " = 6.9 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 3.24 ("dt", " J " = 11.6, 5.3 Hz, 1H, 4a-H), 7.10-7.19 (m, 4H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 10.29 (q, CH₃), 19.49 (q, CH(CH₃)₂), 20.05 (q, CH(CH₃)₂), 21.32 (t, C-10), 29.00 (t, C-9), 30.70 (t, C-4), 31.42 (d, CH(CH₃)₂), 37.18 (d, C-4a), 45.30 (d, C-10a), 126.00 (d), 126.50 (d), 128.54 (d), 128.78 (s), 129.33 (d), 135.76 (s), 138.97 (s), 161.81 (s, C-3), 200.96 (s, C-1).

MS (70 eV; 85 °C); m/z (%): 255 (13) [M⁺+1], 254 (59) [M⁺], 212 (27), 211 (100) [M⁺-C₃H₇], 193 (20), 187 (13), 130 (26), 129 (29), 128 (18), 124 (17), 117 (12), 115 (16), 109 (39), 81 (12).

4.2.1.2. Einstufige Reaktionsführung

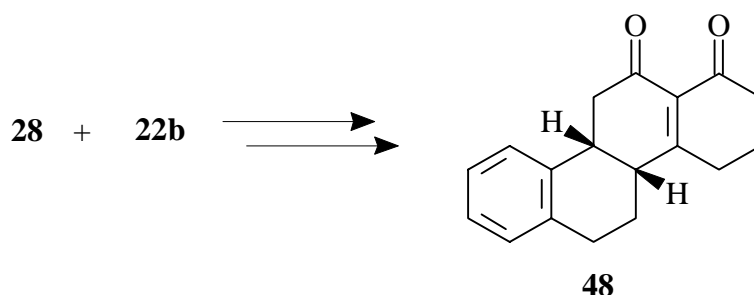
Ein Gemisch aus 253 mg (1.00 mmol) Keton (**27**), 250 mg (2.50 mmol) Hexenol (**22b**), 1.0 g (8.0 mmol) Hünig-Base, 42 mg (1.0 mmol) LiCl, 11.2 mg (5.00 Mol-%) Palladiumacetat und 5 ml wasserfreiem DMF wird unter N₂ in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 2 d bei 120 °C umgesetzt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser extrahiert man dreimal mit 10 ml MTBE und wäscht die vereinigten Extrakte mit 20 ml Wasser. Die Waschlösung wird mit 10 ml Essigsäureethylester rückextrahiert und die organischen Phasen über Kieselgel filtriert. DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 2:1): R_f = 0.75 (*trans*-**45**), 0.68 (*cis*-**45**), 0.47 (**46**), 0.28, 0.23, 0.00. Das Produktgemisch wird durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/MTBE 4:1) aufgetrennt:

1. Fraktion: 57 mg (22 %) (*4aR**,*10aS**)-4a,9,10,10a-Tetrahydro-3-isopropyl-2-methylphenanthren-1(4*H*)-on (*trans*-**45**).

2. Fraktion: 80 mg (31 %) (*4aR**,*10aR**)-4a,9,10,10a-Tetrahydro-3-isopropyl-2-methylphenanthren-1(4*H*)-on (*cis*-**45**).

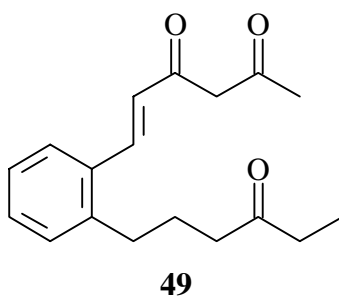
3. Fraktion: 24 mg (9 %) *E*-4-Methyl-1-[2-(4-oxo-1-hexyl)-phenyl]-1-penten-3-on (**46**).

4.2.2. Reaktion von *E*-6-(2-Bromphenyl)-5-hexen-2,4-dion (**28**)



4.2.2.1. Zweistufige Reaktionsführung

Ein Gemisch aus 267 mg (1.00 mmol) Dion **28**, 250 mg (2.50 mmol) Hexenol **22b**, 1.0 g (8.0 mmol) Hünig-Base, 42 mg (1.0 mmol) LiCl, 11.2 mg (5.00 Mol-%) Palladiumacetat und 25 ml wasserfreiem DMF wird unter N₂ in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 2 d bei 80 °C gemäß der Arbeitsvorschrift 4. umgesetzt. DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 1:1): $R_f = 0.79, 0.66$ (**49**), 0.55, 0.41, 0.20, 0.14, 0.00. Die Fraktion mit $R_f = 0.66$ wird durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/MTBE 3:1) isoliert: 167 mg (58 %) *E*-6-[2-(4-oxo-1-hexyl)-phenyl]-5-hexen-2,4-dion (**49**), gelblicher Feststoff mit Schmp. 39 °C.



C₁₈H₂₂O₃ (286.37 g/mol): Ber.: C 75.50 H 7.74
 Gef.: C 75.47 H 7.77

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2940$ cm⁻¹ (m), 1706 (s, COCH₂CH₃), 1630 (s), 1584 (s), 1432 (m), 1361 (m), 1305 (m), 1261 (s), 1159 (m), 1114 (m), 1021 (m), 970 (w), 940 (w), 864 (w), 798 (w), 757 (w).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 232 nm (3.70), 336 (4.23).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.05 (t, 3H, J = 7.3 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.86 (m, 2H, ArCH_2CH_2), 2.18 (s, 3H, COCH_3), 2.30-2.48 (m, 4H), 2.75 (m, 2H), 5.73 (s, 1H, COHCHCO), 6.41 (d, J = 15.7 Hz, 1H, $\text{ArCH}=\text{CH}$), 7.16-7.31 (m, 3H), 7.57 ("dd", " J " = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.92 (d, J = 15.7 Hz, 1H, $\text{ArCH}=\text{CH}$), 15.38 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 7.80 (q, CH_2CH_3), 25.35 (t, ArCH_2CH_2), 26.97 (q, COCH_3), 32.52 (t, ArCH_2), 35.92 (t, COCH_2CH_3), 41.45 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 101.05 (d, COHCHCO), 124.26 (d), 126.35 (d), 126.64 (d), 129.74 (d), 130.16 (d), 133.66 (s), 136.98 (d), 141.37 (s), 177.32 (s), 197.62 (s), 211.00 (s, COCH_2).

MS (70 eV; 90 °C); m/z (%): 286 (17) [M^+], 268 (9), 250 (9), 243 (9), 225 (13), 215 (12), 214 (10), 197 (11), 196 (16), 188 (11), 187 (80), 183 (12), 170 (16), 157 (39), 156 (22), 153 (15), 145 (17), 144 (15), 143 (15), 141 (11), 131 (19), 130 (39), 129 (52), 128 (40), 127 (13), 116 (13), 115 (29), 99 (23), 85 (87), 57 (64), 43 (100) [CH_3CO^+].

Carbonylverbindung **49** wird sauer zyklisiert: Eine Lösung von 123 mg (0.430 mmol) **49** in 10 ml Chloroform wird unter Zusatz von 8.1 mg (10 Mol-%) pTsOH 2 d unter Rückfluß (Badtemperatur 80 °C) umgesetzt und gemäß der Arbeitsvorschrift 4. aufgearbeitet. DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 2:1): R_f = 0.36 (**48**), 0.32, 0.14, 0.00. Durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/MTBE 2:1) erhält man 85 mg (74 %) (*4aR**, *10aR**)-2-Acetyl-1-ethyl-4a,9,10,10a-tetrahydro-phenanthren-3(*4H*)-on (**48**) diastereoisomerenrein als einen gelblichen Feststoff mit Schmp. 62 C.

C₁₈H₂₀O₂ (268.36 g/mol):	Ber.: C 80.56	H 7.51
	Gef.: C 80.45	H 7.53

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2938 cm^{-1} (m), 2877 (w), 1700 (s), 1661 (s), 1612 (m), 1490 (w), 1452 (w), 1432 (w), 1376 (m), 1351 (m), 1311 (m), 1288 (w), 1206 (w), 1171 (w), 1140 (w), 1111 (w), 1062 (w), 1029 (w), 962 (w), 764 (m), 744 (w), 732 (w).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 212 nm (4.14), 235 (4.00), 272 (3.13, sh), 335 (3.13).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.16 (t, J = 7.6 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.86 (m, 1H, 10-H_{ax}), 2.06 (m, 1H, 10-H_{eq}), 2.25 (dq, J = 13.1, 7.6 Hz, 1H, CH₂CH₃), 2.37 (s, 3H, COCH₃), 2.40 (dq, J = 13.1, 7.6 Hz, 1H, CH₂CH₃), 2.62 (m, 2H, 4-H), 2.68 (m, 1H, 10a-H), 2.99 (m, 2H, 9-H), 3.40 ("dt", " J " = 13.2, 5.3 Hz, 1H, 4a-H), 7.08 (m, 1H, 5-H), 7.14-7.19 (m, 3H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.30 (q, CH₂CH₃), 22.68 (t, C-10), 26.29 (t, CH₂CH₃), 29.89 (t, C-9), 31.98 (q, COCH₃), 37.65 (d, C-4a), 38.24 (d, C-10a), 42.55 (t, C-4), 126.38 (d), 126.75 (d), 128.65 (d, C-5), 129.27 (d), 134.96 (s), 138.18 (s), 138.89 (s), 167.02 (s, C-1), 196.49 (s, C-3), 204.46 (s, COCH₃).

MS (70 eV; 110 °C); m/z (%): 269 (14) [M⁺+1], 269 (69) [M⁺], 253 (13), 250 (26), 239 (18), 235 (16), 208 (12), 207 (15), 197 (19), 195 (13), 179 (13), 165 (11), 143 (15), 141 (15), 138 (20), 130 (23), 129 (29), 128 (52), 123 (16), 117 (16), 117 (11), 115 (26), 109 (18), 107 (14), 91 (12), 43 (100) [CH₃CO⁺].

4.2.2.2. Einstufige Reaktionsführung

Ein Gemisch aus 267 mg (1.00 mmol) Dion **28**, 250 mg (2.50 mmol) Hexenol (**22b**), 1.0 g (8.0 mmol) Hünig-Base, 42 mg (1.0 mmol) LiCl, 11.2 mg (5.00 Mol-%) Palladiumacetat und 5 ml wasserfreiem DMF wird unter N₂ in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 3 d bei 120 °C umgesetzt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser extrahiert man dreimal mit 10 ml MTBE und wäscht die vereinigten Extrakte mit 20 ml Wasser. Die Waschlösung wird mit 10 ml Essigsäureethylester rückextrahiert und die organischen Phasen über Kieselgel filtriert. Das komplexe Produktgemisch wird durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/MTBE 2:1) aufgetrennt. Ausb.: 89 mg (33 %) (4aR*,10aR*)-2-Acetyl-1-ethyl-4a,9,10,10a-tetrahydro-phenanthren-3(4H)-on (**48**).