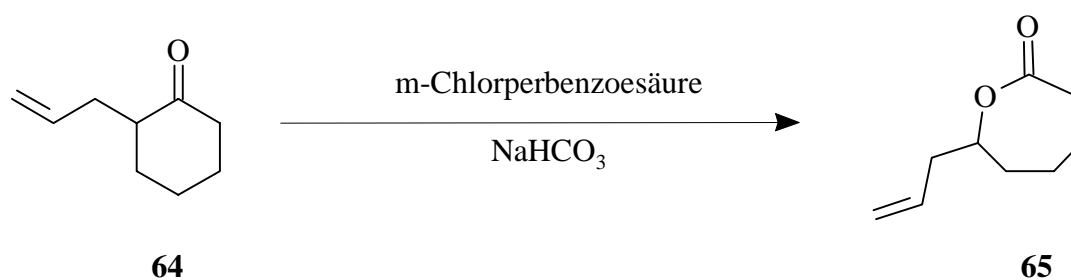


7. Synthese eines Steroidgerüsts durch Kombination von intramolekularer Heck-Reaktion und Robinson-analoger Anellierungsreaktion

7.1. Herstellung von 1-(2-Bromphenyl)-8-hydroxy-undeca-1,10-dien-3-on (19)

7.1.1. 7-Allyl-oxepan-2-on (65)



Eine Suspension aus 5.52 g (40.0 mmol) 2-Allylcyclohexanon (**64**), 5.04 g (60.0 mmol) NaHCO₃ und 10.1 g (41.0 mmol) m-Chlorperbenzoesäure (75 %) in 250 ml Dichlormethan rührt man 26 h bei Raumtemperatur. Der Feststoff wird abfiltriert und der Filterkuchen zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Das auf 100 ml eingeeengte Filtrat wird mit 50 ml ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. DC (Kieselgel, Petrolether/Essigsäureethylester 3:1, KMnO₄): R_f = 0.79 (**64**), 0.70, 0.50 (**65**), 0.27, 0.00. Das Produktgemisch wird durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/Essigsäureethylester 3:1) aufgetrennt. Isoliert werden die Fraktionen mit R_f = 0.79 (0.45 g, 8 % **64**) und R_f = 0.50 (**65**). Ausb.: 3.19 g (52 %; 57 % bezogen auf zurückgewonnenes Edukt) **65**, farbloses Öl.

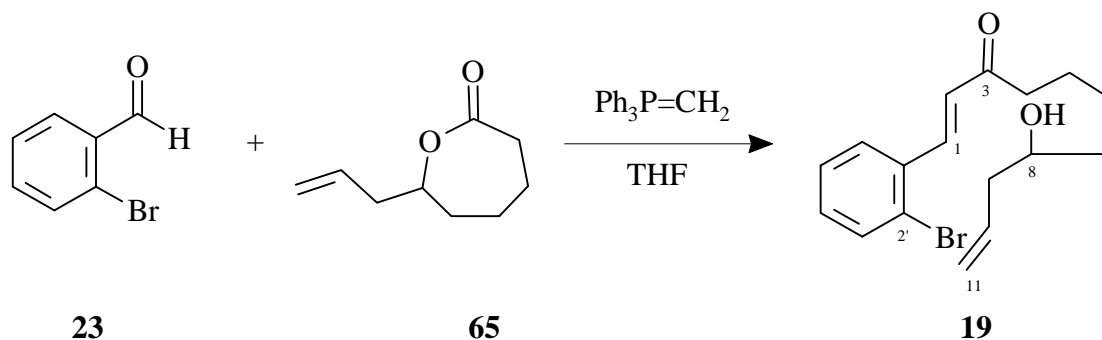
C₉H₁₄O₂ (154.21 g/mol)

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.50-1.67 (m, 2H), 1.89-2.00 (m, 2H), 2.27-2.38 (m, 2H), 2.43-2.53 (m, 2H), 2.55-2.71 (m, 2H), 4.28 (m, 1H, 7-H), 5.13 (m, 2H, CH=CH₂), 5.84 (m, 1H, CH=CH₂).

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein^[60].

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.94$ (t), 28.17 (t), 33.82 (t), 34.86 (t), 40.56 (t), 79.80 (d, C-7), 118.13 (t, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.43 (d, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 175.35 (s, C-2).

7.1.2. 1-(2-Bromphenyl)-8-hydroxy-undeca-1,10-dien-3-on (**19**)



Eine Aufschlämmung von 14.3 g (40.0 mmol) Methyl-triphenylphosphoniumbromid in 75 ml wasserfreiem THF wird unter N_2 bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise mit 25.0 ml (40.0 mmol) einer 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Nach 4 h bei Raumtemperatur gibt man zu der auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten roten Lösung 3.08 g (20 mmol) 7-Allyl-oxepan-2-on (**65**) und rührt 16 h bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird mit 50 ml 2 Gew-% HBr, gefolgt von 50 ml 2 Gew-% NaHCO_3 -Lösung gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. 3.70 g (20.0 mmol) 2-Brombenzaldehyd (**23**) werden zugegeben und die Mischung unter N_2 48 h bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 2:1): $R_f = 0.77$ (**23**), 0.46, 0.23, 0.13 (**19**), 0.09, 0.00. Das Produktgemisch wird durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/MTBE 2:1) aufgetrennt. Isoliert werden die Fraktionen mit $R_f = 0.77$ (476 mg, 13 % **23**) und $R_f = 0.13$ (**19**); Ausb.: 3.52 g (52 %) **19**, gelbliches Öl.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{BrO}_2$ (337.26 g/mol): Ber.: C 60.54 H 6.28
 Gef.: C 60.30 H 6.25

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3434\text{ cm}^{-1}$ (m, br., OH), 3434 (m), 3073 (w), 2935 (s), 2864 (m), 1690 (s), 1655 (s), 1609 (s), 1587 (m), 1560 (w), 1463 (s), 1437 (s), 1369 (m), 1317 (m), 1282 (m), 1264 (m), 1202 (m), 1171 (m), 1114 (m), 1077 (m), 1045 (m), 1026 (s), 976 (m), 915 (m), 754 (s).

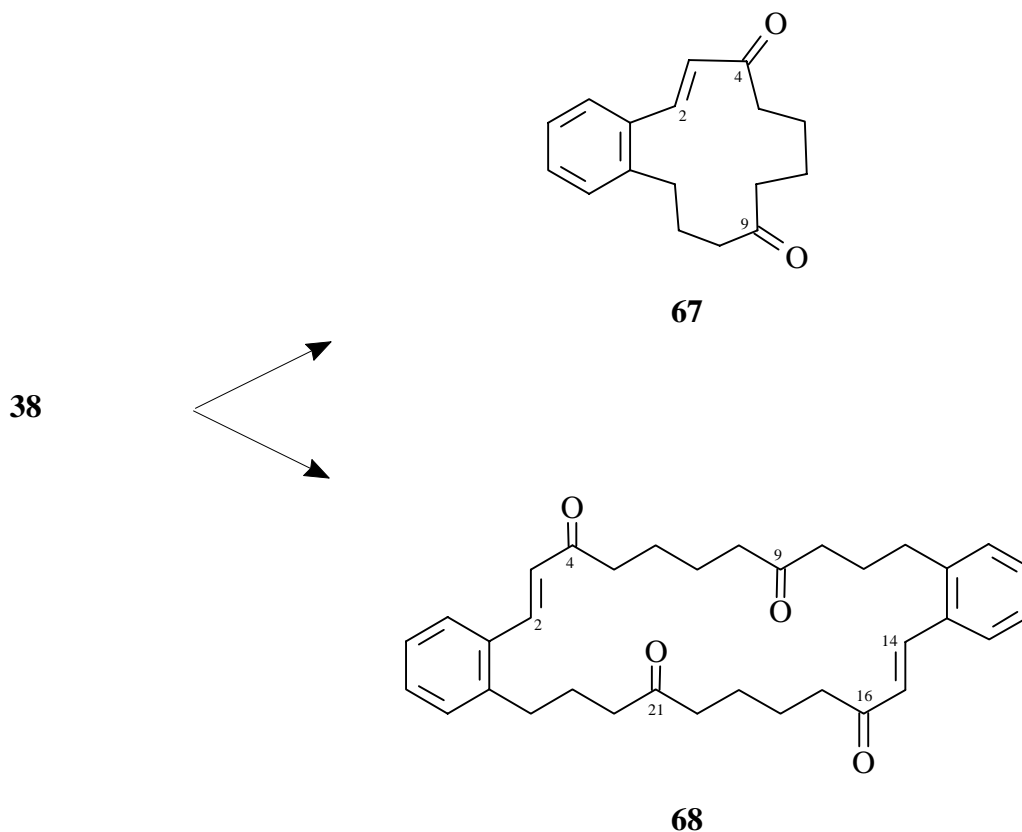
UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 212 nm (4.31), 229 (4.25), 280 (4.48).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.42-1.55 (m, 4H), 1.69-1.77 (m, 3H), 2.17 (m, 1H, 9- H_A), 2.31 (m, 1H, 9- H_B), 2.74 (t, J = 7.3 Hz, 2H, 4-H), 3.68 (m, 1H, 8-H), 5.12 (m, 1H, 11- H_A), 5.15 (m, 1H, 11- H_B), 5.83 (m, 1H, 10-H), 6.64 (d, J = 16.3 Hz, 1H, 2-H), 7.23 ("dd", " J " = 8.1, 6.6 Hz, 1H), 7.33 ("t", " J " = 7.5 Hz, 1H), 7.62 ("dd", " J " = 8.1, 1.1 Hz, 2H), 7.91 (d, J = 16.3 Hz, 1H, 1-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 24.21 (t), 25.39 (t), 36.55 (t), 40.33 (t), 42.02 (t), 70.43 (d, C-8), 118.17 (t, C-11), 125.67 (s, C-2'), 127.75 (d), 127.80 (d), 129.11 (d), 131.36 (d), 133.48 (d), 134.67 (s, C-1'), 134.82 (d), 140.96 (d), 200.29 (s, C-3).

MS (70 eV; 145 °C); m/z (%): 338/336 (0.39/0.35) [M^+], 320/318 (2/2) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 297/295 (18/18) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$], 251/249 (23/21), 224/222 (32/31), 211/209 (96/99), 183/181 (29/26), 171 (22), 170 (98), 169 (36), 145 (66), 130 (23), 103 (16), 102 (100), 101 (28), 75 (17), 67 (32), 41 (36) [C_3H_5^+].

7.2. Intramolekulare Heck-Reaktion von 1-(2-Bromphenyl)-8-hydroxy-undeca-1,10-dien-3-on (**19**)



Die palladiumkatalysierte Umsetzung von einem Äquiv. Hydroxyketon **19** erfolgt in einem verschlossenem Reaktionsgefäß in Gegenwart von 8 Äquiv. Hünig-Base, einem Äquiv. LiCl und 0.05 Äquiv. Palladiumacetat in der nachfolgenden Tab. 7-1 angegebenen Menge an wasserfreiem DMF unter N₂ bei 80 °C und bei einer Reaktionszeit von 2 d.

Beispielhafte Umsetzung

Ein Gemisch aus 169 mg (0.501 mmol) Hydroxyketon **19**, 0.52 g (4.0 mmol) Hünig-Base, 21 mg (0.5 mmol) LiCl, 5.6 mg (5.0 Mol-%) Palladiumacetat in 125 ml wasserfreiem DMF wird unter N₂ in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 2 d bei 80 °C umgesetzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert (Badtemperatur 50 °C, 10 mbar) und der Rückstand unter Erwärmen in 100 ml Essigsäureethylester und

Hydroxyketon 19 [mmol]	Lösungsmittel DMF [ml]	Konzentration von 19 [mmol/l]	Ausbeute an 67 [%]	Ausbeute an 68 [%]
0.99	100	9.9	28	1)
0.68	70	9.7	43	1)
0.50	65	7.7	38	22 ²⁾
0.50	66	7.6	43	11 ²⁾
0.69	100	6.9	54	10
0.75	120	6.3	41	13
0.50	125	4.0	61	17
0.50	125	4.0	59	18 ²⁾

¹⁾ Ausbeute nicht bestimmt.

²⁾ Anhand der isolierten Ausbeute an Diketon **67** aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktgemisches berechnet.

Tab. 7-1: Versuche zur Zyklisierung von **19**

50 ml Wasser aufgenommen. Die organische Phase trennt man ab, trocknet mit Na₂SO₄ und destilliert das Lösungsmittel ab. Das eingedampfte Reaktionsgemisch wird zunächst 1 h bei 50 °C/0.5 mbar im Kugelrohrföfen konzentriert und schließlich bei 150 °C/0.5 mbar einer einfachen Destillation unterworfen. Das Destillat wird mit wenig MTBE gewaschen. Ausb.: 79 mg (61 %) *E*-1(1,2)-Benzenacyclododecaphan-2-en-4,9-dion (**67**), farbloser Feststoff mit Schmp. 98 °C.

C₁₇H₂₀O₂ (256.34 g/mol): Ber.: C 79.65 H 7.86
 Gef.: C 79.50 H 7.78

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2940 cm⁻¹ (m), 2866 (w), 1696 (s, CH₂COCH₂), 1658 (s, CH=CHCO), 1463 (m), 1437 (w), 1404 (m), 1369 (w), 1301 (w), 1261 (w), 1222 (w), 1166 (w), 1135 (w), 1020 (w), 979 (m), 924 (w), 788 (w), 760 (m), 747 (w).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 213 nm (4.03), 225 (4.00), 282 (4.16).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.76-1.85 (m, 4H), 1.97 (m, 2H), 2.50 (m, 2H), 2.65-2.74 (m, 6H), 6.39 (d, *J* = 16.6 Hz, 1H, 3-H), 7.21 ("d", "*J*" = 7.6 Hz, 1H), 7.25 ("t", "*J*" = 7.5 Hz, 1H), 7.32 ("t", "*J*" = 7.5 Hz, 1H), 7.50 ("d", "*J*" = 7.3 Hz, 1H), 7.65 (d, *J* = 16.6 Hz, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.38 (t), 26.47 (t), 26.87 (t), 32.31 (t), 37.97 (t), 39.92 (t), 41.95 (t), 126.42 (d), 127.04 (d), 128.85 (d), 130.42 (d), 130.47 (d), 133.25 (s), 141.09 (s), 142.27 (d, C-2), 202.69 (s, C-4), 210.79 (s, C-9).

MS (70 eV; 115 °C); *m/z* (%): 257 (7) [M⁺+1], 256 (36) [M⁺], 238 (16) [M⁺-H₂O], 185 (17), 170 (88), 157 (100), 144 (35), 130 (62), 115 (44).

Isolierung von Makrozyklus **68**: Der Rückstand der Destillation wird unter Erwärmen in 3 ml Chloroform aufgenommen, mit 1 ml Petrolether überschichtet und 1 d bei Raumtemperatur stehengelassen. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert. Ausb.: 22 mg (17 %) 1,13[1,2]-Dibenzena-cyclotetracosaphan-2,14-dien-4,9,16,21-tetraon (**68**), farbloser Feststoff mit Schmp. 228 °C.

C₃₄H₄₀O₄ (512.69 g/mol):	Ber.: C 79.65	H 7.86
C₃₄H₄₀O₄ · H₂O (530.70 g/mol):	Ber.: C 76.95	H 7.98
	Gef.: C 77.05	H 7.80
C₃₄H₄₀O₄ (512.69 g/mol):	Ber.: 512.29266	
	Gef.: 512.2872	

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3058 cm⁻¹ (w), 2961 (m), 2941 (w), 2885 (w), 1710 (s, CH₂COCH₂), 1650 (s, CH=CHCO), 1619 (w), 1601 (w), 1483 (w), 1456 (w), 1443 (w), 1404 (m), 1377 (m), 1337 (w), 1324 (w), 1275 (w), 1248 (m), 1178 (s), 1103 (m), 1092 (w), 991 (m), 905 (w), 881 (w), 760 (m), 751 (m).

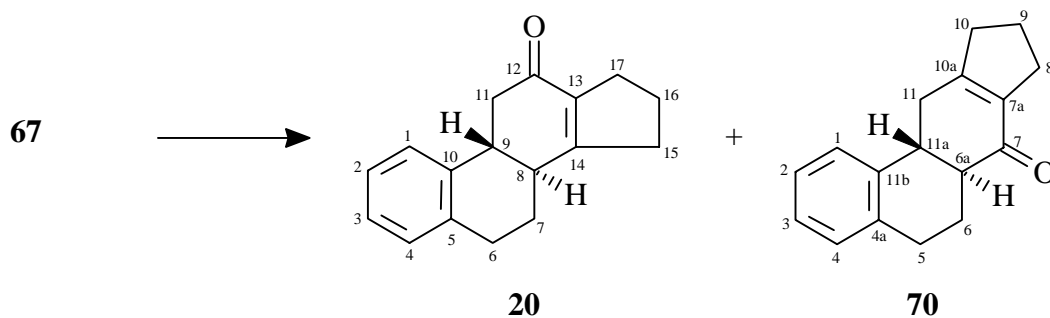
UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 211 nm (4.15), 224 (4.06), 232 (3.95, sh), 282 (4.24).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.68-1.83 (m, 12H), 2.55 ("t", "*J*" = 7.7 Hz, 4H), 2.59 ("t", "*J*" = 5.6 Hz, 4H), 2.71 (m, 4H), 3.24 ("t", "*J*" = 7.7 Hz, 4H), 6.62 (d, *J* = 16.5 Hz, 2H, 3-H, 15-H), 7.19 ("dd", "*J*" = 7.5, 1.3 Hz, 2H), 7.24 ("td", *J* = 7.6, 1.3 Hz, 2H), 7.30 ("td", "*J*" = 7.4, 1.4 Hz, 2H), 7.65 ("d", "*J*" = 7.2 Hz, 2H), 8.34 (d, *J* = 16.5 Hz, 2H, 2-H, 14-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.39$ (t), 23.90 (t), 26.21 (t), 33.59 (t), 38.17 (t), 41.60 (t), 43.34 (t), 126.23 (d), 126.82 (d), 129.36 (d), 130.25 (d)^{*)}, 133.27 (s), 141.01 (d, C-2, C-14), 142.37 (s), 202.41 (s, C-4, C-16), 209.85 (s, C-9, C-21)

MS (70 eV; 260 °C); *m/z* (%): 513 (3) [$\text{M}^+ + 1$], 512 (9) [M^+], 495 (38), 494 (100) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 476 (22), 293 (34), 222 (26), 209 (24), 197 (22), 196 (26), 195 (25), 117 (29).

7.3. Säurekatalysierte intramolekulare Robinson-analoge Anellierungsreaktion von *E*-1(1,2)-Benzenacyclododecaphan-2-en-4,9-dion (**67**)



Allgemeine Arbeitsvorschrift: 256 mg (1.00 mmol) Diketon **67** werden unter Zusatz von 19 mg (10 Mol-%) pTsOH in 10 ml Chloroform unter Rückfluß (Badtemperatur 80 °C) umgesetzt. Nach Zugabe von 100 mg NaHCO_3 zur Neutralisation wird über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. DC (Kieselgel, Petrolether/MTBE 2:1): $R_f = 0.89, 0.68$ (*trans*-**70**), 0.59 (*cis*-**70**, *trans*-**20**, *cis*-**20**), $0.33, 0.22, 0.00$. Das Produktgemisch wird durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/MTBE 5:1) aufgetrennt.

^{*)} Überlagerte Signale von vier Kohlenstoffatomen

7.3.1. (9R*,10S*)-6,7,8,9,11,15,16,17-Octahydro-cyclopenta[a]phenanthren-12-on (trans-20) und (6aR*,11aS*)-5,6,6a,8,9,10,11,11a-Octahydro-cyclopenta-[b]phen-anthren-7-on (trans-70)

256 mg (1.00 mmol) Diketon **67** werden unter Zusatz von 19 mg (10 Mol-%) pTsOH 16 h unter Rückfluß (Badtemperatur 80 °C) gemäß der Arbeitsvorschrift 7.3. umgesetzt und das Produktgemisch durch Flash-Chromatographie aufgetrennt:

1. Fraktion: 43 mg (18 %) Cyclopenta[b]phenanthrenon *trans*-**70**, farbloser Feststoff mit Schmp. 131 °C.

C₁₇H₁₈O (238.33 g/mol): Ber.: C 85.67 H 7.61
 Gef.: C 85.62 H 7.59

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2961 cm⁻¹ (w), 2960 (m), 2925 (m), 2864 (w), 1654 (s, CO), 1634 (m), 1492 (w), 1442 (w), 1431 (w), 1398 (m), 1352 (w), 1177 (w), 1125 (w), 1091 (w), 1034 (w), 889 (w), 745 (m), 712 (w), 543 (w), 435 (w).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 215 nm (3.98), 247 (4.02), 273 (2.96, sh), 287 (2.29, sh), 316 (1.98), 332 (1.98).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.58 (m, 1H, 6-H_{ax}), 1.96 (m, 2H, 9-H), 2.29 ("dt", "J"=12.1, 3.0 Hz, 1H, 6a-H), 2.37 (m, 1H, 11-H_{ax}), 2.51-2.63 (m, 3H, 6-H_{eq}, 8-H), 2.65 ("t", "J" = 7.3 Hz, 2H, 10-H), 2.91 (m, 2H, 5-H), 3.08-3.20 (m, 2H, 11-H_{eq}, 11a-H), 7.13-7.22 (m, 3H), 7.29 ("d", "J" = 7.5 Hz, 1H, 1-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 21.92 (t), 21.93 (t), 29.22 (t, C-8), 29.57 (t, C-5), 32.95 (t, C-11), 37.72 (t, C-10), 40.96 (d, C-11a), 48.53 (d, C-6a), 125.57 (d, C-1), 126.01 (d), 126.30 (d), 129.29 (d), 136.88 (s), 137.76 (s), 138.40 (s), 163.20 (s, C-10a), 198.16 (s, C-7).

MS (70 eV; 100 °C); m/z (%): 239 (16) [M⁺+1], 238 (82) [M⁺], 237 (13), 223 (11), 209 (15), 130 (32), 129 (17), 128 (13), 116 (13), 109 (12), 108 (100), 79 (14).

2. Fraktion: 129 mg (54 %) eines Produktgemisches aus den Cyclopentaphenanthrenonen *cis*-**70**, *trans*-**20** und *cis*-**20** im Verhältnis 2:4:1 (¹H-NMR). Für Analytik und Spektroskopie läßt sich aus der Mischung durch präparative HPLC (Acetonitril/Wasser 78:22,

8 ml/min) eine diastereoisomerenreine Probe des Cyclopenta[a]phenanthrenons *trans*-**20** ($t_R = 33.29$ min) als farbloser Feststoff mit Schmp. 151 °C gewinnen^{*)}.

C₁₇H₁₈O (238.33 g/mol): Ber.: C 85.67 H 7.61
 Gef.: C 85.70 H 7.57

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2958$ (m), 2909 (m), 2828 (m), 1651 (s, CO), 1627 (m), 1486 (m), 1452 (w), 1421 (m), 1389 (s), 1325 (w), 1289 (w), 1258 (w), 1163 (w), 1130 (w), 1097 (w), 1037 (w), 827 (m), 778 (m), 629 (w), 521 (w), 451 (w).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 214 nm (3.98, sh), 250 (4.01).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.66$ (m, 1H, 7-H_{ax}), 1.96 (m, 2H, 16-H), 2.30 ("dt", "J" = 12.9, 6.3, 2.7 Hz, 1H, 7-H_{eq}), 2.39 (dd, $J = 16.4, 13.5$ Hz, 1H, 11-H_{ax}), 2.48 (m, 1H, 8-H), 2.56-2.64 (m, 3H, 17-H, 15-H_{eq}), 2.77 (m, 1H, 15-H_{ax}), 3.01 (m, 2H, 6-H), 3.12 (m, 1H, 9-H), 3.23 (dd, $J = 16.4, 4.0$ Hz, 1H, 11-H_{eq}), 7.13-7.19 (m, 3H), 7.24 (m, 1H, 1-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.79$ (t, C-16), 26.14 (t, C-7), 29.33 (t, C-17), 29.45 (t, C-6), 34.76 (t, C-15), 40.07 (d, C-8), 42.12 (d, C-9), 42.82 (t, C-11), 125.02 (d, C-1), 126.11 (d), 126.42 (d), 129.23 (d), 135.85 (s), 137.76 (s), 138.15 (s), 168.35 (s, C-14), 196.87 (s, C-12).

MS (70 eV; 110 °C); m/z (%): 239 (13) [M⁺+1], 238 (67) [M⁺], 223 (13), 211 (20), 210 (100), 182 (40), 181 (42), 167 (18), 165 (16), 142 (10), 141 (12), 129 (14), 121 (44), 115 (19), 95 (96), 93 (29), 91 (24), 77 (23).

^{*)} Bei dem Cyclopenta[b]phenanthrenon *cis*-**70** und dem Cyclopenta[a]phenanthrenon *cis*-**20** wird unter diesen Bedingungen die gleiche Retentionszeit von $t_R = 29.41$ min beobachtet.

7.3.2. (9R*,10R*)-6,7,8,9,11,15,16,17-Octahydro-cyclopenta[a]phenanthren-12-on (*cis*-20)

123 mg (0.516 mmol) eines Gemisches aus den Cyclopentaphenanthrenonen *cis*-70, *trans*-20 und *cis*-20 im Verhältnis 2:4:1 (¹H-NMR) wird unter Zusatz von 9.9 mg (10 Mol-%) pTsOH 5 d unter Rückfluß (Badtemperatur 80 °C) umgesetzt. Das Produktgemisch wird gemäß der Arbeitsvorschrift 7.3. aufgearbeitet und durch Flash-Chromatographie aufgetrennt:

1. Fraktion: 11 mg (5 %) Cyclopenta[b]phenanthrenon *trans*-70.

2. Fraktion: 86 mg (36 %) eines Gemisches aus den Cyclopentaphenanthrenonen *cis*-70, *trans*-20 und *cis*-20 im Verhältnis 3:1:14 Durch fraktionierende Kristallisation aus Petrolether/MTBE 5:1 erhält man eine Probe von *cis*-20 diastereoisomerenrein als farblosen Feststoff mit Schmp. 132 °C.

C₁₇H₁₈O (238.33 g/mol): Ber.: C 85.67 H 7.61
 Gef.: C 85.71 H 7.67

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2918 cm⁻¹ (m), 2892 (m), 2873 (m), 2829 (m), 1652 (s, CO), 1625 (m), 1486 (w), 1452 (w), 1424 (w), 1392 (m), 1356 (w), 1338 (w), 1315 (w), 1289 (w), 1263 (w), 1241 (w), 1203 (w), 1154 (w), 1111 (w), 1087 (w), 1047 (w), 1009 (w), 982 (w), 969 (w), 952 (w), 874 (w), 772 (m), 721 (w), 670 (w), 600 (w), 514 (w), 465 (w), 445 (w), 410 (w).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 212 nm (4.04, sh), 249 (4.02).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.79 (m, 1H, 7-H_{ax}), 1.96 (m, 2H, 16-H), 2.01 (m, 1H, 7-H_{eq}), 2.51-2.61 (m, 5H, 11-H, 15-H_{ax}, 17-H), 2.65 (m, 1H, 8-H), 2.78 (m, 1H, 15-H_{eq}), 2.93 (m, 2H, 6-H), 3.46 ("quint.", "J" = 5.9 Hz, 1H, 9-H), 7.11-7.19 (m, 4H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 21.75 (t, C-16), 22.42 (t, C-7), 29.09 (t, C-17), 29.72 (t, C-6), 35.93 (t, C-15), 36.62 (d, C-8), 38.88 (d, C-9), 43.39 (t, C-11), 126.15 (d), 126.33 (d), 128.86 (d), 129.13 (d), 135.50 (s), 137.16 (s), 138.53 (s), 168.13 (s, C-14), 196.61 (s, C-12).

MS (70 eV; 100 °C); m/z (%): 239 (18) [M⁺+1], 238 (100) [M⁺], 210 (33), 196 (21), 195 (10), 182 (16), 181 (24), 167 (14), 165 (13), 144 (17), 142 (15), 141 (11), 129 (16), 128 (25), 121 (43), 115 (17), 108 (14), 95 (53), 93 (27), 91 (20), 77 (20).

7.3.3. 6aR*,11aR*)-5,6,6a,8,9,10,11,11a-Octahydro-cyclopenta[b]phenanthren-7-on (cis-70)

(6aR*,11aR*)-5,6,6a,8,9,10,11,11a-Octahydro-cyclopenta[b]phenanthren-7-on (*cis*-70): 130 mg (0.540 mmol) Cyclopenta[b]phenanthrenon *trans*-70 werden unter Zusatz von 10.2 mg (10.0 Mol-%) pTsOH gemäß der Arbeitsvorschrift 7.3. 17 h unter Rückfluß (Badtemperatur 80 °C) umgesetzt. Die beiden Diastereoisomere werden durch Flash-Chromatographie getrennt:

1. Fraktion: 62 mg (48 %) *trans*-70.
2. Fraktion: 49 mg (38 %) *cis*-70, farbloses Öl.

C₁₇H₁₈O (238.33 g/mol): Ber.: C 85.67 H 7.61
 Gef.: C 85.65 H 7.62

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2920 cm⁻¹ (w), 1654 (s, CO), 1488 (w), 1451 (w), 1430 (m), 1393 (m), 1337 (w), 1273 (w), 1088 (w), 1054 (w), 761 (m), 744 (m), 724 (w), 566 (w), 525 (w), 474 (w).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 211 nm (3.99, sh), 249 (3.79), 273 (3.03).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.84-1.99 (m, 4H, 6-H, 9-H), 2.43 (m, 1H, 11-H_{ax}), 2.56-2.64 (m, 6H, 6a-H, 8-H, 10-H, 11-H_{eq}), 2.94 (m, 2H, 5-H), 3.42 ("quint.", "J" = 5.5 Hz, 1H, 11a-H), 7.10-7.18 (m, 4H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 21.62 (t), 21.78 (t), 29.16 (t, C-8), 29.33 (t, C-5), 33.18 (t, C-11), 37.66 (t, C-10), 38.55 (d, C-11a), 46.17 (d, C-6a), 126.02 (d), 126.50 (d), 128.45 (d), 129.35 (d), 135.53 (s), 136.00 (s), 138.90 (s), 164.02 (s, C-10a), 199.96 (s, C-7).

MS (70 eV; 130 °C); *m/z* (%): 239 (20) [M^{+1}], 238 (100) [M^{+}], 237 (23), 223 (20), 210 (13), 209 (21), 130 (31), 129 (22), 128 (16), 115 (13), 109 (11), 108 (83), 79 (18).