

Gerüstmanipulationen zur Synthese von Seco- und *abeo*-Steroiden

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Robert Christoph Heinze

aus Göttingen

Juli 2018

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Philipp Heretsch im Zeitraum von Juni 2015 bis Juli 2018 im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Philipp Heretsch
2. Gutachter: Prof. Dr. Mathias Christmann
Disputation am: 28.08.2018

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Gerüstmanipulationen zur Synthese von Seco- und *abeo*-Steroiden“ selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe. Beim Verfassen der Dissertation wurden keine anderen als die im Text aufgeführten Hilfsmittel verwendet. Ein Promotionsverfahren zu einem früheren Zeitpunkt an einer anderen Hochschule oder bei einem anderen Fachbereich wurde nicht beantragt.

Berlin, den 12. Juli 2018

Robert Christoph Heinze

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mir mit ihrer Hilfe ermöglicht haben diese Arbeit zu erstellen.

Zu großem Dank bin ich meinem Betreuer Prof. Dr. Philipp Heretsch verpflichtet, der mir viel Vertrauen geschenkt und mich mit konstruktiven Ratschlägen begleitet hat. Für die zahlreichen fachlichen Diskussionen mit ihm, die mir zu einer kritischen Betrachtung meiner Ideen und Ergebnisse halfen, bin ich sehr dankbar.

Prof. Dr. Mathias Christmann danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie die hilfreiche Unterstützung während der letzten drei Jahren.

Bei Gregor Drendel, Anja Peuker, Xuan Pham, Bettina Zeisig und Dr. Andreas Schäfer bedanke ich mich für die Aufnahme der NMR-Spektren. Fabian Klautzsch und Dr. Andreas Springer danke ich für die Hilfe beim Messen der Massenspektren. Prof. Dr. Dieter Lentz möchte ich für das Messen und Lösen der Kristallstrukturen danken. Christiane Groneberg danke ich für die Hilfe beim Messen der IR-Spektren. Für die reibungslose Organisation der Synthesepraktika danke ich Dr. Reinhold Zimmer und Dr. Jelena Wiecko.

Ich danke allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der AG Heretsch. Vor allem möchte ich Fenja Leena Dücker und Franziska Reuß für das rasche Korrekturlesen dieser Arbeit und die gute Arbeitsatmosphäre in unserem Labor danken.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für ein Promotionsstipendium.

Bei meiner Familie bedanke ich mich für den moralischen Rückhalt und ihre uneingeschränkte Unterstützung.

All meinen Freunden danke ich für die schöne gemeinsame Zeit in Berlin.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert in:

„Synthesis of Strophasterol A Guided by a Proposed Biosynthesis and Innate Reactivity“ Robert C. Heinze, Dieter Lentz, Philipp Heretsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11656–11659; „Synthese von Strophasterol A – einer Biosynthesevermutung und inhärenter Reaktivität folgend“ *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11828–11831.

„Synthesis of Secosterols as an Arena for C–H Functionalization and C–C Manipulation Tactics“ Robert C. Heinze, Philipp Heretsch, *Synlett* **2017**, *28*, 1127–1133.

Abstract

Strophasterol A, the first member of a structurally unprecedented class of 15(14→22)-*abeo*-steroids, was isolated 2012 from the edible mushroom *Stropharia rugosoannulata*. It has shown to reduce endoplasmatic reticulum stress and may therefore present an opportunity for the treatment of neurodegenerative diseases, like Alzheimer's disease, on a molecular level. The unique structure and promising biological activity of the strophasterol class motivated a program to gain synthetic access to these natural products. Starting from commercially available ergosterol a novel synthesis of an α -chloro- γ -hydroxy- δ -keto enone was developed. Analysis of the innate reactivity of this intermediate enabled the identification of a vinylogous α -ketol rearrangement to a δ -keto carboxylic acid under concomitant C14–C15 bond scission. Further radical cyclization, a step which is also proposed in the biosynthesis, allowed for the assembly of the trisubstituted cyclopentane motif and the synthesis of strophasterol A could be completed by oxidative modifications of the B-ring.

The second project of this thesis aimed towards the synthesis of aplysiasecosterol A, the first member of a structurally unprecedented class of 9,11-secosteroids, which was isolated from the Japanese sea hare *Aplysia kurodai* in 2015. Shortly afterwards, the isolation of additional metabolites bearing the same highly oxidized and rearranged cage-motif, namely pinnigorgiol A–D, was reported. All these natural products exhibit interesting biological features involving cytotoxic and anti-inflammatory activity. Biosynthetically, a cascade of ketol and vinylogous ketol rearrangements starting from a quinoid 9,11-secosteroid has been proposed to assemble the natural product's unique core structure. This precursor was synthesized from our 9,11-secosteroid platform, a well-chosen 1,4-diene, involving a highly step efficient radical oxidation, introducing three oxygens in one transformation. The synthesis of the aforementioned platform was accomplished starting from ergosterol, *via* the three following transformations: a) 9,11-desaturation using 2-iodoxybenzoic acid; b) stepwise "dihydroxylation" and c) oxidative C–C bond cleavage using (diacetoxyiodo)benzene. This novel synthetic access to 9,11-secosteroids avoids the use of stoichiometric amounts of toxic mercury(II) acetate, osmium(VIII) oxide and lead(IV) acetate, classically employed to achieve these transformations, and culminates in the first syntheses of leptosterol A, ganoderin A and pinnisterol D, while the biomimetic key step to obtain pinnigorgiol A was not successful.

Kurzfassung

Strophasterol A, der erste Vertreter einer bislang beispiellosen Klasse von 15(14→22)-abeo-Steroiden, wurde 2012 aus dem essbaren Pilz *Stropharia rugosoannulata* isoliert. Es konnte gezeigt werden, dass es den Stress des endoplasmatischen Retikulums reduziert und bietet damit eine Möglichkeit neurodegenerative Krankheiten, wie die Alzheimersche Krankheit, auf molekularer Ebene zu behandeln. Die einzigartige Struktur der Klasse der Strophasterole gepaart mit ihrer vielversprechenden biologischen Aktivität begründete das Interesse zur synthetischen Erschließung dieser Naturstoffe. Beginnend mit kommerziell erhältlichem Ergosterol wurde eine neuartige Synthese eines α -Chlor- γ -hydroxy- δ -ketoenons entwickelt. Die Analyse dieses Intermediats auf dessen inhärente Reaktivität hin ermöglichte die Entdeckung einer vinylogenen α -Ketolumlagerung unter einhergehender C14–C15-Bindungsspaltung zu einer δ -Ketocarbonsäure. Anschließende radikalische Cyclisierung, ein Schritt der ebenfalls in der Biosynthese vorgeschlagen wurde, erlaubte den Aufbau der trisubstituierten Cyclopentaneinheit und die Synthese von Strophasterol A konnte durch oxidative Modifikationen des B-Rings abgeschlossen werden.

Das zweite Projekt dieser Arbeit strebte die Synthese von Aplysiasecosterol A an, dem ersten Vertreter einer strukturell beispiellosen Klasse von 9,11-Secosteroiden, welches 2015 aus dem japanischen Seehasen *Aplysia kurodai* isoliert wurde. Kurze Zeit später wurde mit Pinnigorgiol A–D die Isolation weiterer Metaboliten beschrieben, die das gleiche hochoxidierte und umgelagerte Käfigmotiv aufzeigen. All diese Naturstoffe besitzen interessante biologische Eigenschaften, wie cytotoxische und entzündungshemmende Aktivität. Zur Biosynthese des charakteristischen Grundgerüsts dieser Naturstoffe wurde eine Kaskade aus Ketol- und vinyloger Ketolumlagerung ausgehend von einem chinoiden 9,11-Secosteroid vorgeschlagen. Dieser Vorläufer wurde synthetisiert durch eine effiziente radikalische Oxidation unserer 9,11-Secosteroidplattform, einem definierten 1,4-Dien, unter Einführung von drei Sauerstoffatomen in einer Transformation. Die Synthese dieser Plattform erfolgte durch die folgenden drei Schlüsselschritte: a) 9,11-Desaturierung mit 2-Iodoxybenzoesäure; b) stufenweise „Dihydroxylierung“ und c) oxidative C–C-Bindungsspaltung mit Diacetoxyiodbenzol. Dieser neuartige synthetische Zugang zu 9,11-Secosteroiden vermeidet die Verwendung stöchiometrischer Mengen von toxischem Quecksilber(II)-acetat, Osmium(VIII)-oxid und Blei(IV)-acetat, klassischerweise zur Realisierung dieser Transformationen eingesetzt, und kulminiert in der ersten Synthese von Leptosterol A, Ganoderin A und Pinnisterol D, wobei der biomimetische Schlüsselschritt zum Aufbau von Pinnigorgiol A misslang.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Steroide, Seco- und <i>abeo</i> -Steroide	1
1.2	Total- und Semisynthese von Steroiden	4
2	Synthese von Strophasterol A	7
2.1	Einleitung	7
2.1.1	Isolation, Strukturaufklärung und Biologische Aktivität	7
2.1.2	Biosynthetische Vermutung	8
2.1.3	Literaturbekannte Synthetische Studien	10
2.2	Zielsetzung	12
2.3	Retrosynthetische Analyse	13
2.4	Ergebnisse und Diskussion	14
2.4.1	14,15-Desaturierung und weitere Oxidative Modifikation	14
2.4.2	Synthese von 14,15-Secosteroiden	18
2.4.3	Aufbau des 15(14→22)- <i>abeo</i> -Steroidgerüsts und Abschluss der Synthese	23
2.5	Zusammenfassung und Ausblick	26
3	Studien zur Synthese von Aplysiasecosterol A sowie Synthesen von Leptosterol A, Ganoderin A und Pinnisterol D	29
3.1	Einleitung	29
3.1.1	Isolation, Strukturaufklärung und Biologische Aktivität	29
3.1.2	Biosynthetische Vermutung	31
3.1.3	Literaturbekannte Synthetische Studien	33
3.2	Zielsetzung	38
3.3	Retrosynthetische Analyse	39
3.4	Ergebnisse und Diskussion	41
3.4.1	9,11-Desaturierung und weitere Oxidative Modifikation	41
3.4.2	Oxidative C–C-Bindungsspaltung und Synthese von Leptosterol A	50
3.4.3	Oxidative Modifikation des B-Rings und Synthesen von Ganoderin A und Pinnisterol D	55
3.5	Zusammenfassung und Ausblick	63

4 Experimenteller Teil	65
4.1 Allgemeines	65
4.2 Zu Strophasterol A	67
4.3 Zu Aplysiasecosterol A, Leptosterol A, Ganoderin A und Pinnisterol D . .	93
Literatur	133
Anhang	141
Abkürzungsverzeichnis	141
NMR-Spektren	143
Kristallographischer Anhang	204

1 Einleitung

1.1 Steroide, Seco- und *abeo*-Steroide

Für die Mehrheit der Öffentlichkeit ist der Begriff „Steroid“ fast synonym mit anabolen, androgenen Verbindungen, also synthetisch hergestellten Analoga des männlichen Sexualhormons Testosteron. Die Anwendung dieser Substanzen zur Leistungssteigerung im Sport erbrachte der Verbindungsklasse der Steroide große mediale Aufmerksamkeit. In Wahrheit machen die hierbei gemeinten Androgene nur einen recht geringen Anteil aller biologisch aktiven Steroide aus. Das wichtigste tierische Steroid ist Cholesterol und dient im Organismus nicht nur zur Stabilisierung der Zellmembranen, sondern vielmehr auch als Ausgangsverbindung zum Aufbau von Steroidhormonen und Gallensäuren.^[1]

Unabhängig davon ob es sich um eine natürlich vorkommende oder chemisch synthetisierte Verbindung handelt, teilen alle Steroide das gleiche starre tetracyclische Grundgerüst: Steran (1) (Abbildung 1).^[2] Es setzt sich aus drei sechsgliedrigen (A, B und C) und einem fünfgliedrigen Ring (D) zusammen und gibt keine Aussage über die Konfiguration der Stereozentren. Ergänzt wird das steroidale Grundgerüst oftmals durch zwei an C10 und C13 gebundene anguläre Methylgruppen und einer an C17 verknüpften Seitenkette. Wenn eine vollständige *trans*-Verknüpfung aller Ringe vorliegt, ergibt sich eine planare Struktur, deren Halbräume in α und β unterschieden werden. Ein Substituent der unterhalb der Molekülebene steht wird als α -ständig bezeichnet, sodass β den Halbraum oberhalb der Molekülebene beschreibt. Für gewöhnlich sind die angulären Methylgruppen und die Seitenkette an C17 β -ständig.

Die biologischen Aktivitäten von Steroiden beruhen auf ihren strukturellen Eigenschaften und der Art ihrer Substituenten. So zeichnen sich beispielsweise die weiblichen Sexualhormone durch das Vorhandensein eines aromatischen A-Rings aus.^[3] Estradiol (2), als wirksamstes physiologisches Estrogen, dient der hormonellen Regulation des

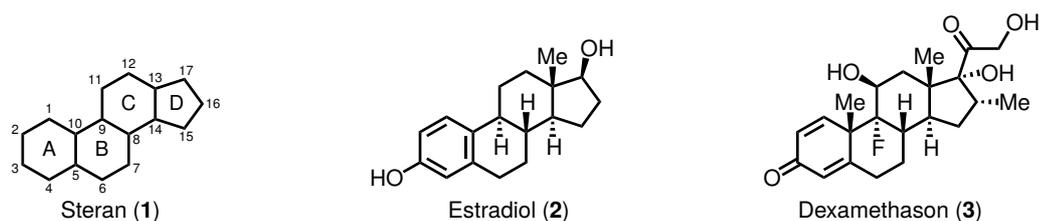
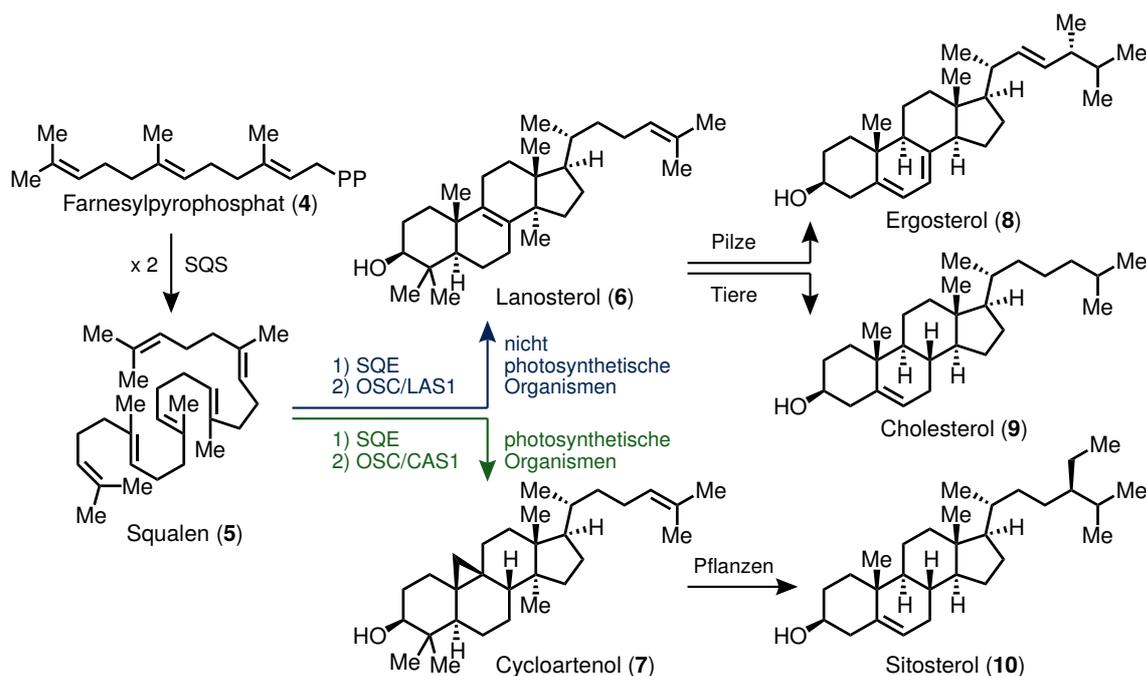


Abbildung 1. Strukturen von Steran (1), Estradiol (2) und Dexamethason (3).

Menstruationszyklus und erfüllt wichtige Funktionen während einer Schwangerschaft. Steroide dienen seit den 40er Jahren des letzten Jahrhunderts als Leitstrukturen in der Entwicklung von Wirkstoffen. So wurde das große Potential dieser Verbindungsklasse für die Pharmaindustrie früh erkannt und führte zur Entwicklung einer Vielzahl von Medikamenten. Das synthetische Glucocorticoid-Präparat Dexamethason (3) ist ein entzündungshemmender, immunsuppressiver und antiallergischer Wirkstoff und zeigt dabei eine 30-fach höhere Wirkungsstärke als das körpereigene Cortisol.^[4] Es wird aufgrund seiner entzündungshemmenden Eigenschaft oft zur Behandlung von Ekzemen und Arthritis eingesetzt und wurde in die „Liste der unentbehrlichen Arzneimittel der Weltgesundheitsorganisation“ aufgenommen.^[5]

Steroide zählen aufgrund ihrer Biogenese zur Klasse der Triterpenoide.^[6] Als Vorläufer von Terpenen dient Isopentylpyrophosphat sowie dessen isomerisierte Form Dimethylallylpyrophosphat aus denen dann höhere Bausteine wie z. B. Farnesylpyrophosphat (4) (PP = Pyrophosphat) aufgebaut werden (Schema 1). Die Squalensynthase (SQS) katalysiert die Kopf-Kopf-Kondensation von zwei Einheiten Farnesylpyrophosphat und liefert den Vorläufer aller Steroide: Squalen (5).^[7] In Eukaryoten führt die Squalenepoxidase (SQE) zu der Epoxidierung einer terminalen Doppelbindung von Squalen (5). Die nun folgende kationische Polyencyclisierung von Squalenepoxid zum Aufbau der tetracyclischen Struktur wird durch Oxidosqualencyclasen (OSC) hervorgerufen und liefert in nicht photosynthetischen Organismen Lanosterol (6) und in photosynthetischen Organismen Cycloartenol (7).^[8] Während Pilze Lanosterol (6) in weiteren enzymkatalysierten



Schema 1. Biosynthese von Steroiden.

Reaktionen zu Ergosterol (**8**) umsetzen, dient jenes in Tieren als Vorläufer zum Aufbau von Cholesterol (**9**). Pflanzen hingegen nutzen Cycloartenol (**7**), um verschiedene Phytosterole wie zum Beispiel Sitosterol (**10**) darzustellen. Diese Verbindungen können dann als Ausgangsverbindung zum Aufbau weiterer Steroide dienen.

Wenn eine C–C-Bindung des steroidal Ringsystems gespalten ist, spricht man von einem Secosteroid.^[9] Einer der bekanntesten Vertreter dieser Substanzklasse ist Vitamin D₃ (**11**), das aufgrund der gespaltenen Bindung zwischen C9 und C10 als 9,10-Secosteroid bezeichnet wird (Abbildung 2). Im Körper steuert es unter anderem die Aufnahme von Calcium und ist damit maßgeblich an der Aufrechterhaltung der Knochenstruktur beteiligt.^[1,10] Die Ringöffnung des steroidal Grundgerüsts wird durch UV-Bestrahlung von 7-Dehydrocholesterol als konrotatorische electrocyclische Reaktion erreicht und liefert zunächst Prävitamin D₃. Eine nachfolgende spontane antarafacial verlaufende [1,7]-sigmatrope H-Wanderung liefert dann die beobachtete Struktur von Vitamin D₃ (**11**).

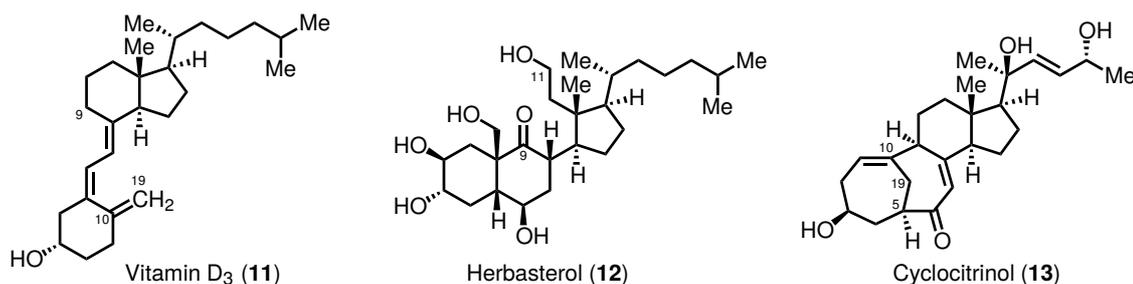


Abbildung 2. Strukturen des 9,10-Secosteroids Vitamin D₃ (**11**), des 9,11-Secosteroids Herbasterol A (**12**) und des 5(10→19)-*abeo*-Steroids Cyclocitrinol (**13**).

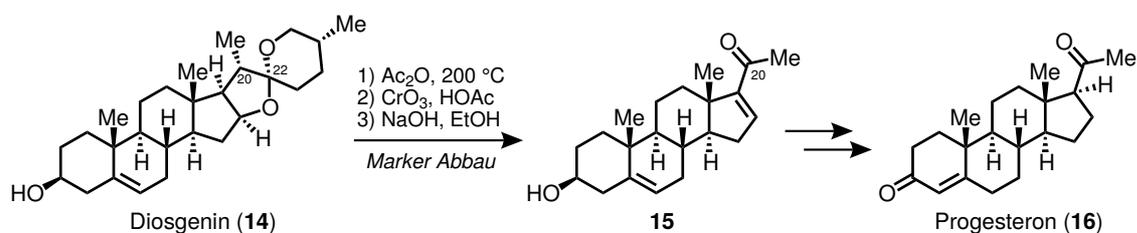
Viele natürlich vorkommende Secosteroide zeigen signifikante biologische Aktivitäten, wie z. B. antimikrobielle, antivirale, ichthyotoxische, antiproliferative, entzündungshemmende oder cytotoxische Eigenschaften, was diese Klasse von Naturstoffen auszeichnet.^[11] Das 9,11-Secosteroid Herbasterol (**12**) konnte 1985 durch Capon und Faulker aus dem marinen Schwamm *Dysidea herbacea* isoliert werden (Abbildung 2).^[12] Der polyhydroxylierte Naturstoff zeigt ichthyotoxische und antimikrobielle Aktivität und konnte in nunmehr über 30 Jahren noch nicht synthetisch erschlossen werden.

Als *abeo*-Steroide werden Verbindungen bezeichnet, die durch Migration einer C–C-Bindung im Sterangerüst erhalten werden.^[9] Cyclocitrinol (**13**) zeigt anstelle einer für klassische Steroide typischen C5–C10-Bindung eine Bindung zwischen C5 und C19 und kann somit als 5(10→19)-*abeo*-Steroid bezeichnet werden (Abbildung 2).^[13] Das strukturell ungewöhnliche C₂₅-Steroid, das sich auch durch eine Brückenkopfdoppelbindung auszeichnet, konnte 2018 erstmals durch Li *et al.* synthetisiert werden.^[14]

1.2 Total- und Semisynthese von Steroiden

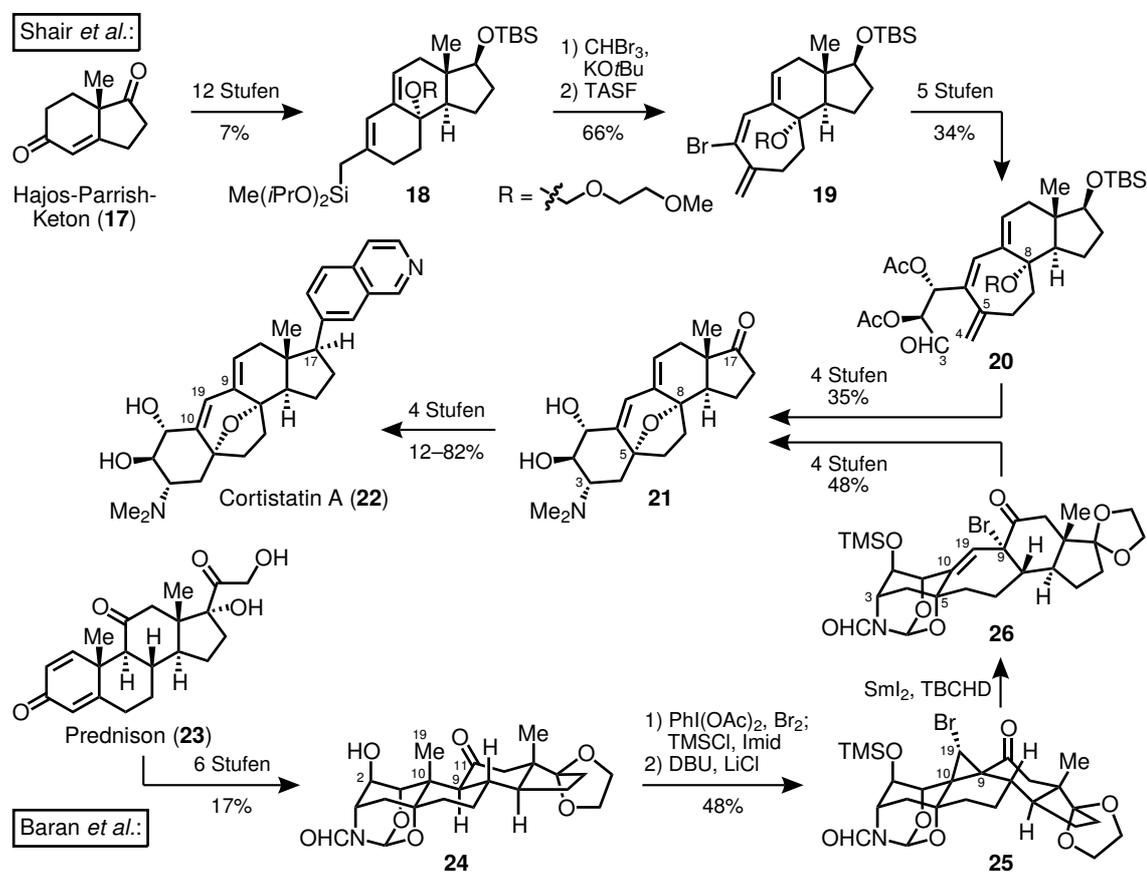
Das Interesse an der totalsynthetischen Erschließung von Steroiden wurde vor allem durch die zunehmende Bedeutung dieser Substanzklasse für die Medizin Mitte des letzten Jahrhunderts geweckt. Als erste erfolgreiche Totalsynthese eines Steroids wird die von Bachmann *et al.* 1939 durchgeführte Synthese von Equilenin angesehen.^[15] Diese und die weiteren beeindruckenden Arbeiten von Woodward^[16], Torgov^[17], Vollhardt^[18], aber auch Eder, Sauer und Wiechert^[19] beruhen auf Strategien der Ringanellierung zum Aufbau des tetracyclischen Grundkörpers. Wohingegen Johnson *et al.* die Synthese des C₂₁-Steroids Progesteron durch eine biomimetische kationische Polyencyclisierung realisierten.^[20] So wurde durch diese Arbeiten nicht nur totalsynthetischer Zugang zu Steroidhormonen und möglicher Analoga erlangt, sondern trugen sie vielmehr auch zur Entwicklung neuartiger Synthesestrategien wie z. B. Dominoreaktionen oder der asymmetrischen Organokatalyse bei.

Der Großteil aller heutzutage pharmazeutisch verwendeten Steroide wird jedoch semisynthetisch, also durch Modifikation natürlich vorkommender Steroide, dargestellt.^[21] Für die großtechnische Synthese steroidal Wirkstoffe können aufgrund ihrer großen Verfügbarkeit beispielsweise Cholesterol oder Cholsäure als Ausgangsmaterialien dienen. Allerdings schränkt die Abwesenheit funktioneller Gruppen in der Seitenkette dieser Verbindungen ihre Verwendung als Startmaterialien zur Synthese von pharmazeutisch wichtigen C₂₁-Steroiden ein. Bedeutenden Einfluss auf die Semisynthese von Steroiden hatte die 1940 entwickelte dreistufige Synthesesequenz ausgehend vom pflanzlichen Steroid Diosgenin (**14**) durch Marker (Schema 2).^[21b,22] Marker gelang es hierbei, **14** durch Öffnung des 22-Spiroacetals, weiterer oxidativer C–C-Bindungsspaltung und abschließender Verseifung in Pregnan **15** zu überführen. Das so erhaltene C₂₁-Steroid **15** wurde zur Synthese von Progesteron (**16**) genutzt, welches wiederum als Ausgangspunkt zur industriellen Synthese weiterer Sexualhormone und dem Glucocorticoid Cortison diene.



Schema 2. Nutzung des Phytosteroids Diosgenin (**14**) als Startmaterial zur Synthese von C₂₁-Steroiden.

Die herausragende antiproliferative Aktivität des 9(10→19)-*abeo*-Steroids Cortistatin A (**22**)^[23] gepaart mit der hohen strukturellen Komplexität des Naturstoffs führten zu einem starkem Interesse, diesen synthetisch zu erschließen.^[24] Shair *et al.* wählten einen totalsynthetischen Ansatz zum Aufbau des Steroidalkaloids **22** (Schema 3).^[24c] Beginnend vom Hajos-Parrish-Keton (**17**) gelang durch Anwendung klassischer Ringanellierungsstrategien der Aufbau des tricyclischen Intermediats **18** (TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl).^[25] Ringerweiterung zum siebengliedrigen B-Ring erfolgte durch Dibromcyclopropanierung und Tris(dimethylamino)sulfoniumdifluor(trimethyl)silicat (TASF) induzierte silicatdirigierende Eliminierung. Vinylbromid **19** konnte in einer Kreuzkupplungsreaktion um eine C₃-Einheit erweitert werden und führte nach weiteren oxidativen Modifikationen zu Aldehyd **20**. Dieser lieferte im Schlüsselschritt der Synthese durch Umsetzung mit Dimethylamin in einer diastereoselektiven Aza-Prins-Reaktion mit einhergehender transannularer Veretherung unter Einführung der 3 α -Dimethylaminogruppe und Bildung der 5 α ,8 α -Epoxyfunktion den vollständig substituierten A-Ring. Weitere Entschützung und Oxidation der 17-Hydroxygruppe lieferte 9(10→19)-*abeo*-Steroid **21**. In vier weiteren Stufen konnte die Isochinolineinheit an C17 eingeführt werden und lieferte Cortistatin A (**22**), wobei die zuvor von Baran *et al.* berichteten Bedingungen genutzt wurden.



Scheme 3. Synthesen von Cortistatin A (**22**) durch Shair *et al.*^[24c] und Baran *et al.*^[24a]

Baran *et al.* wählten einen semisynthetischen Ansatz und identifizierten das C₂₁-Steroid Prednison (**23**) als geeignetes Startmaterial (Schema 3).^[24a] Abspaltung der Seitenkette und Funktionalisierung des A-Rings erfolgte in sechs Schritten und lieferte nach Schützung Orthoamid **24**. Zur Überführung in das gewünschte 9(10→19)-*abeo*-Gerüst wurden die zu den betreffenden Kohlenstoffatomen benachbarten 2β-Hydroxy- und 11-Ketogruppen genutzt. Aktivierung der 19-Methylgruppe erfolgte durch hydroxydirigierende Dibromierung mit Diacetyoxyiodbenzol und Brom, wobei die 2β-Alkoholfunktion anschließend als Trimethylsilylether (TMS, Imid = Imidazol) geschützt werden musste. Die Nutzung β-ständiger Hydroxygruppen zur Funktionalisierung der angulären Methylgruppen von Steroiden erinnert an klassische Arbeiten von Barton.^[26] Aufbau des Bromcyclopropan **25** und somit Knüpfung der C9–C19-Bindung gelang durch α-Alkylierung der 11-Ketogruppe mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und Lithiumchlorid. Die Spaltung der ungewünschten C9–C10-Bindung konnte durch eine radikalische und bezogen auf das Oxidationsniveau isohypsische Umlagerung, hervorgerufen durch Samarium(II)-iodid und 4,4,6,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadienon (TBCHD), realisiert werden und lieferte das gewünschte 9(10→19)-*abeo*-Steroid **26**. In vier weiteren Stufen wurde das 9α-Bromid eliminiert, die 11-Ketogruppe reduziert und der daraus resultierende Alkohol acetyliert. Dieses Acetat wurde in einer S_N2'-Reaktion durch die 5α-Hydroxygruppe substituiert, wodurch die überbrückende Etherfunktion eingeführt werden konnte. Cortistatinon (**21**) konnte somit in 13 Stufen, im Vergleich zu den von Shair *et al.* benötigten 23 Stufen, synthetisiert werden.

Der Vergleich beider Synthesen zeigt eindrucksvoll wieviel effizienter ein semisynthetischer Ansatz sein kann. Auch wenn in der Synthese von Baran *et al.* viele Stufen als Eintopfreaktionen durchgeführt wurden und somit die Anzahl der benötigten Stufen schwer zu vergleichen ist, gelingt der Aufbau des 9(10→19)-*abeo*-Gerüsts wesentlich rascher. Allerdings wird auch deutlich, dass zur Realisierung der gewünschten Gerüstmanipulation teils erheblicher experimenteller Aufwand betrieben werden muss. So wird bei Betrachtung der von Baran *et al.* diskutierten Experimente die zur Manipulation des Steroidgerüsts nötig waren deutlich, dass schon leichte Veränderungen der Reaktionsparameter oder der verwendeten Reagenzien zu einem völlig unterschiedlichen Reaktionspfad und dadurch auch zu ungewünschten Produkten führen können.^[24a]

2 Synthese von Strophasterol A

2.1 Einleitung

2.1.1 Isolation, Strukturaufklärung und Biologische Aktivität

Mit den Strophasterolen A–D (**27–30**) gelang Kawagishi *et al.* 2012 erstmals die Isolation von Naturstoffen mit einem 15(14→22)-*abeo*-Steroidgerüst aus dem essbaren Pilz *Stropharia rugosoannulata* (Abbildung 3).^[27] Nach Extraktion von 20.0 kg des Pilzes mit Ethanol und Aceton, weiterem Waschen und mehrfacher säulenchromatographischer Aufreinigung konnten 11.0 mg von **27** und 3.7 mg von **28** jeweils als farblose Kristalle, sowie 3.7 mg von **29** und 0.9 mg von **30** jeweils als gelber amorpher Feststoff erhalten werden.

Die Aufklärung der Strukturen gelang durch hochauflösende Massenspektrometrie und einer Kombination aus ein- und zweidimensionaler Kernresonanzspektroskopie. Eine Einkristallstrukturanalyse des Bis(*para*-brombenzoats) von **27**, bestätigte dessen molekulare Konnektivität und ermöglichte auch die Bestimmung der relativen und absoluten Konfiguration des Naturstoffs. Bei Strophasterol B (**28**) handelt es sich um das 22-Epimer von **27**, dessen Struktur kurze Zeit später ebenfalls eindeutig per Einkristallstrukturanalyse bestätigt wurde.^[28] Die Strophasterole C (**29**) und D (**30**) zeigen das identische Kohlenstoffgerüst, tragen jedoch eine weitere Oxofunktion an C23. Aung *et al.* reportierten 2017 die Isolation von Glaucoposterol A (**31**) und damit eines weiteren Vertreters dieser neuartigen Klasse von Naturstoffen.^[29] Es konnte aus einem Pilz der Art *Cortinarius glaucopus* zusammen mit Strophasterol C (**29**) isoliert werden. Weiterhin bestimmten die Isolierer, durch Vergleich der erhaltenen spektroskopischen Daten mit denen von **27** und **28** und zusätzlichen Kern-Overhauser-Effekt-(NOE)-Experimenten erstmals die Konfigurationen von C22 der Strophasterole C (**29**) und D (**30**). Diese Zuordnung bedarf jedoch weiterer Be-

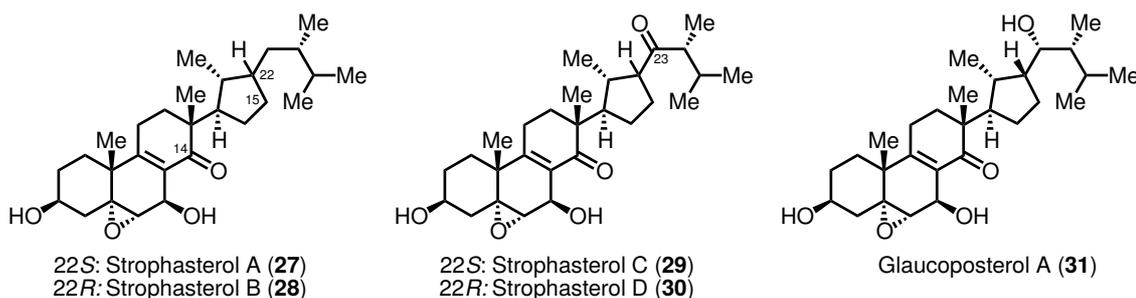


Abbildung 3. Strukturen von Strophasterol A–D (**27–30**) und Glaucoposterol A (**31**).

stätigung, wozu Einkristallstrukturanalysen oder Synthesen der postulierten Strukturen dienen könnten. Strukturell zeichnen sich diese fünf Naturstoffe durch ein hochoxidiertes ABC-Gerüst aus, das über C13 an eine charakteristische Cyclopentaneinheit verknüpft ist.

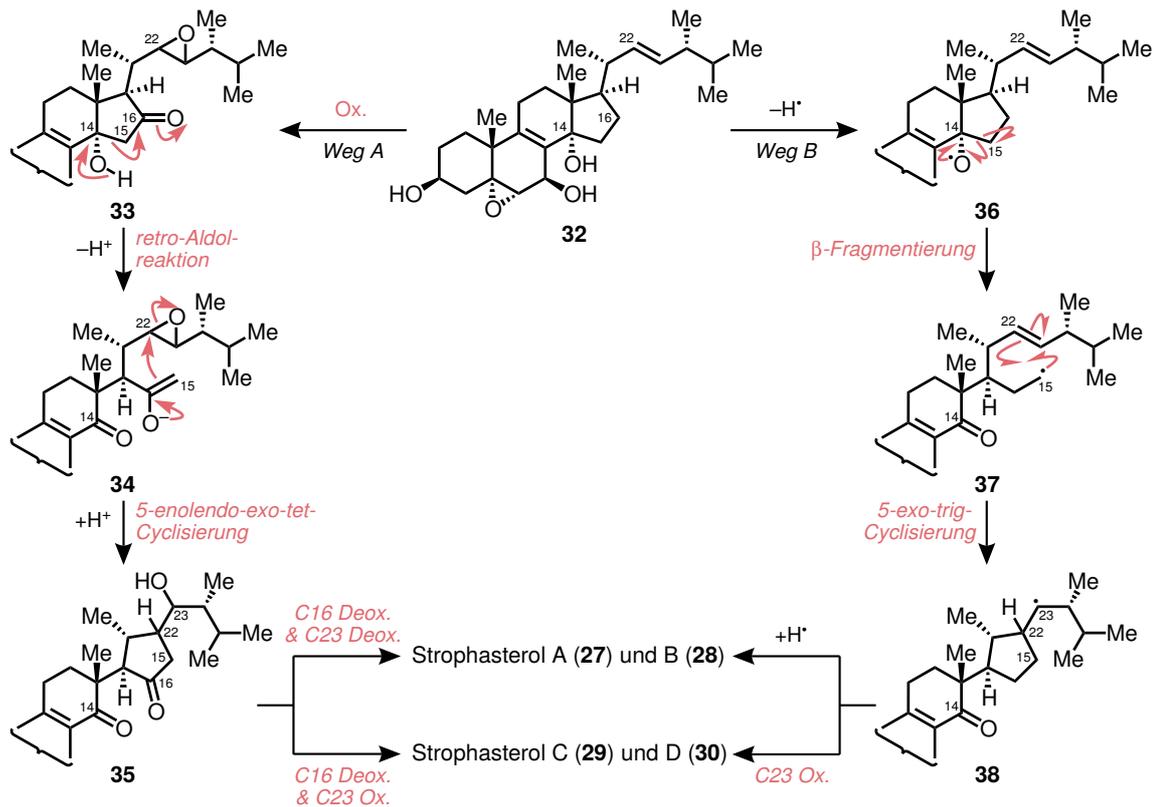
Strophasterol A (**27**) zeigt Aktivität den Stress des endoplasmatischen Retikulums (ER) zu reduzieren. Diese Eigenschaft, die auch Strophasterol B (**28**) in geringerem Ausmaß zeigt, bietet potentiell eine Möglichkeit, die Alzheimersche Krankheit auf molekularer Ebene zu behandeln. Ein Zusammenhang zwischen ER-Stress in Neuronen und einer darauffolgenden Apoptose konnte an Amyloid-Vorläuferprotein/Presinilin 1 (APP/PS1)-transgenen Mäusen nachgewiesen werden.^[30] Vor allem die durch ER-Stress induzierte Freisetzung des Enzyms Caspase-12 wurde als ein wichtiger Auslöser für neuronale Degeneration identifiziert und bedingt auch die Neurotoxizität der β -Amyloidpeptide.^[31] Der durch Caspase-12 vermittelte und durch β -Amyloidpeptide ausgelöste induzierte Zelltod kann eben jene neurodegenerativen Effekte verursachen, die bei Alzheimer-Patienten beobachtet werden.

2.1.2 Biosynthetische Vermutung

Das 15(14 \rightarrow 22)-*abeo*-Steroidgerüst der Strophasterole lässt durch C14–C15-Bindungsbruch mit darauffolgender Knüpfung einer C15–C22-Bindung einen von Ergosterol (**8**) abgeleiteten Vorläufer vermuten. Ausgehend von Sterol **32**, das ebenfalls aus *Stropharia rugosoannulata* isoliert wurde, sind zwei mögliche biosynthetische Routen zum Aufbau der *abeo*-Steroide **27–30** vorgeschlagen worden (Schema 4).^[27,32]

Weg A beschreibt einen ionischen Pfad, der durch Oxidation (Ox.) von C16 und der Δ^{22} -Doppelbindung eingeleitet würde. Eine retro-Aldolreaktion des β -Hydroxyketons **33** ergäbe unter C14–C15-Bindungsbruch Enolat **34**, das eine 5-*enolendo-exo-tet*-Cyclisierung mit der Epoxideinheit der Seitenkette eingehen könnte.^[33] Das entstehende γ -Hydroxyketon **35** führte durch vollständige Deoxygenierung (Deox.) der 16- und 23-Positionen zu Strophasterol A (**27**) und B (**28**). Strophasterol C (**29**) und D (**30**) entstände durch Deoxygenierung von C16 und Oxidation der Alkoholfunktion an C23.

Der alternativ vorgeschlagene Pfad (Weg B) zum Aufbau des 15(14 \rightarrow 22)-*abeo*-Steroidgerüsts sieht eine radikalische Kaskade anstelle eines anionischen Prozesses (Weg A) vor. So könnte die Generierung des Alkoxyradikals **36** durch H-Abstraktion eine β -Fragmentierung unter C14–C15-Bindungsspaltung und Ausbildung des C-Ring Enons hervorrufen und lieferte das primäre Radikal **37**. Dieses führte unter 5-*exo-trig*-Cyclisierung



Schema 4. Biosynthetische Vermutungen zur Bildung von Strophasterol A–D (27–30) ausgehend von Sterol 32.

zu 23-Radikal 38. Abschließende Wasserstoffübertragung oder Oxidation ergäbe Strophasterol A (27) und B (28) bzw. C (29) und D (30).

Zwar konnten keine experimentellen Befunde oder Intermediate, die einen der beiden Vorschläge unterstützen würden, gefunden werden, jedoch sprechen die hohe Anzahl an Redoxtransformationen des anionischen Wegs A, sowie die nach Baldwin benachteiligte 5-enolendo-exo-tet-Cyclisierung eher für die radikalische Kaskade (Weg B).^[33] Auch durch die spätere Isolation von Glaucoposterol A (31), das potentiell aus beiden Prozessen hervorgehen kann, ist der eindeutige Ausschluss einer der beiden Vorschläge nicht möglich.

carbonsäure **40**. Überführung in einen Selenoester erlaubte dann die Durchführung einer radikalischen 5-*exo-trig*-Cyclisierung eines intermediär erzeugten Acylradikals und ermöglichte den Aufbau des gewünschten 15(14→22)-*abeo*-Steroidgerüsts (AIBN = 2,2'-Azobis(isobutyronitril)). Die Konfiguration von C22 des erhaltenen Produkts **41** entspricht jener in Strophasterol A (**27**), welches im produzierenden Pilz ebenfalls hauptsächlich vorliegt. Die selektive Deoxygenierung der ungewünschten 15-Ketogruppe konnte in zwei Stufen durch Überführung in ein 1,3-Dithian und anschließender Desulfurisierung realisiert werden und lieferte **43** in 62% Ausbeute. Alternativ konnte Cyclopentan **43** auch erhalten werden indem Keton **41** in $\Delta^{15(22)}$ -Steroid **42** überführt und über Palladium auf Kohle hydriert wurde. Durch Verwendung des Crabtree-Katalysators konnte die Regioselektivität der Hydrierung umgekehrt werden und so auch Zugang zu 22-*epi*-**43** erhalten werden.

Die 14-Oxogruppe **43** wurde nun als Startpunkt zur weiteren Funktionalisierung des B-Rings genutzt. Einführung der Δ^8 -Doppelbindung gelang durch α -Bromierung und Eliminierung mit DBU. Weitere radikalische Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) (V-70), Überführung in ein Selenid und *syn*-Eliminierung lieferte $\Delta^{6,8}$ -Dien **44** in 33% Ausbeute über 3 Stufen. Eine Halohydrinreaktion der Δ^6 -Doppelbindung mit *N*-Iodsuccinimid (NIS) ermöglichte die Einführung der 7 β -Hydroxygruppe, die mit Trimethylsilyltriflat (TMSOTf) geschützt wurde. Die Umsetzung mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA), führte durch Oxidation zur 6 α -Iodoso-Verbindung, anschließende *syn*-Eliminierung und Epoxidierung zur gewünschten 5 α , 6 α -Epoxyfunktion. Finale globale Entschützung schloss die Synthese von Strophasterol A (**27**) ab.

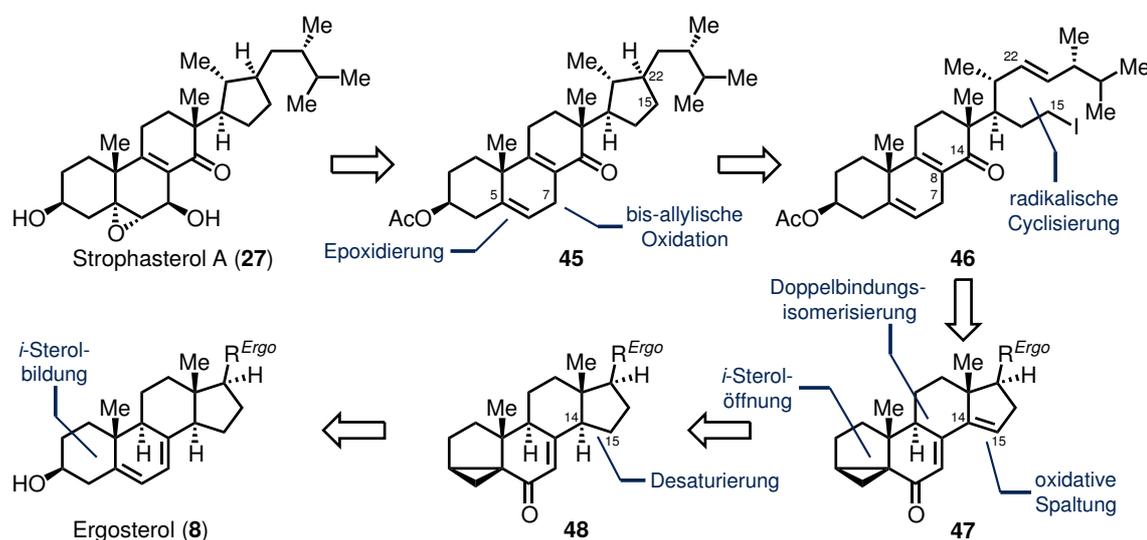
Dies konnte somit in einer Gesamtausbeute von 1.8% über 17 Stufen (oder 1.6% über 16 Stufen) synthetisiert werden. Weiterhin ermöglichte die Verwendung des Crabtree-Katalysators zur Hydrierung von **42** hin zu 22-*epi*-**43** die Darstellung von Strophasterol B (**28**) in vergleichbaren Ausbeuten. Auch wenn dies die Synthese durch Kuwahara *et al.* auszeichnet, erscheint deren Strategie einer vollständigen Defunktionalisierung des B-Rings, um nach erfolgtem Aufbau des 15(14→22)-*abeo*-Steroidgerüsts diesen wieder zu Refunktionalisieren, im Hinblick auf die Redoxökonomie der Synthese als unelegant. Jedoch konnte so die C14–C15-Bindungsspaltung ohne Regioselektivitätsprobleme hinsichtlich anderer im System vorhandener C–C-Doppelbindung, außer der Δ^{22} -Doppelbindung, erreicht werden. Eine Möglichkeit, die Syntheseroute zur Darstellung der Strophasterole C (**29**) und D (**30**) zu nutzen, wird nicht diskutiert und erscheint bei Festhalten an der radikalischen Cyclisierung eines Selenoester schwer realisierbar.

2.2 Zielsetzung

Die interessante biologische Aktivität und beispiellose Struktur der Strophasterole begründen das Interesse einer synthetischen Erschließung dieser Verbindungsklasse, deren Realisierung Ziel dieses Teils der Arbeit ist. Hierzu könnte ein semisynthetischer Ansatz gewählt werden, der ausgehend von einem kommerziell erhältlichen Steroid einen möglichst stufeneffizienten Zugang ermöglichen soll. C–H-Oxidationen könnten zur Funktionalisierung der steroidal Intermediate genutzt werden und so schnell der Aufbau höherer Komplexität realisiert werden. Unter Berücksichtigung zu erwartender Regioselektivitätsprobleme bei der C14–C15-Bindungsspaltung des Steroidgerüsts in Gegenwart der Δ^{22} -Doppelbindung der Seitenkette, könnte die Entwicklung einer neuartigen Methode zur C–C-Bindungsspaltung helfen. So ist die Synthese von 14,15-Secosteroiden angestrebt, die in der weiteren Synthese zum Aufbau des 15(14→22)-*abeo*-Steroidgerüsts dienen sollen. Zum Aufbau des Cyclopentylfragments der Strophasterole könnte eine, aus der biosynthetischen Vermutung abgeleitete, Reaktion genutzt werden und so auch zu weiteren Erkenntnissen über die tatsächliche Biosynthese dieser Naturstoffe führen. Ein weiterer Anspruch an die Synthese ist die Möglichkeit, sie auf alle Vertreter der Strophasterole anwenden zu können. So ist zunächst der synthetische Zugang zum Hauptvertreter Strophasterol A (27) erwünscht, der dann durch geringfügige Modifikationen der Syntheseroute auch die Synthesen von Strophasterol B–D (28–30) ermöglichen soll.

2.3 Retrosynthetische Analyse

Ausgehend von $\Delta^{5,8}$ -Dien **45** sollte, durch oxidative Modifikation des B-Rings, Strophasterol A (**27**) zugänglich sein (Schema 6). Hierbei könnte durch eine bis-allylische Oxidation an C7 und anschließende Epoxidierung der Δ^5 -Doppelbindung, das gewünschte Oxidationsmuster von **27** erhalten werden. Zum Aufbau des 15(14 \rightarrow 22)-*abeo*-Steroidgerüsts ist, unter Berücksichtigung der biosynthetischen Vermutung, eine radikalische Cyclisierung geplant. Als Vorläufer des trisubstituierten Cyclopentans **45** könnte somit 15-Iodid **46** dienen, welches durch Umsetzung mit einem Radikalstarter und einer Wasserstoffquelle in einer 5-*exo-trig*-Cyclisierung auf die Δ^{22} -Doppelbindung zu **45** reagieren sollte. Das 14,15-Secosteroid **46** kann auf *i*-Steroid **47** zurückgeführt werden, wobei eine oxidative C-C-Bindungsspaltung der Δ^{14} -Doppelbindung durchzuführen wäre. Weiterhin könnte die Δ^7 -Doppelbindung von **47** durch Isomerisierung das 14-Keto- Δ^8 -motiv des C-Rings vervollständigen und eine *i*-Sterolöffnung genutzt werden, um die 3β -Acetoxygruppe und die Δ^5 -Doppelbindung zu generieren. Die Verwendung der *i*-Steroideinheit ist hierbei nicht nur als Schutzgruppe zu verstehen, sondern soll auch dazu dienen, die allylische 14-Position in Enon **48** zu aktivieren und dadurch die Einführung der Δ^{14} -Doppelbindung von **47** zu ermöglichen. *i*-Steroid **48** kann durch drei literaturbekannte Schritte auf kommerziell erhältliches Ergosterol (**8**) zurückgeführt werden.^[39]

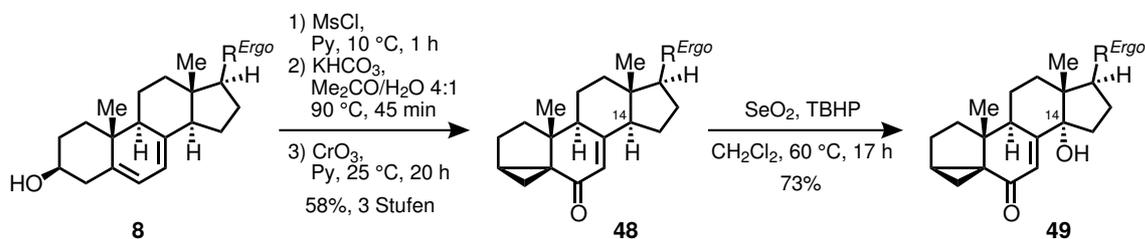


Schema 6. Retrosynthetische Analyse von Strophasterol A (**27**).

2.4 Ergebnisse und Diskussion

2.4.1 14,15-Desaturierung und weitere Oxidative Modifikation

Durch Verwendung der literaturbekannten dreistufigen Sequenz konnte Ergosterol (**8**) in das gewünschte *i*-Steroidenon **48** überführt werden (Schema 7).^[39b] Hierbei musste darauf geachtet werden, dass das durch Umsetzung mit Methansulfonylchlorid (MsCl) erhaltene Ergosterylmethylsulfat (nicht gezeigt) nach Ausfällen gründlich mit Wasser gewaschen wurde. Mit ausgefälltetes Pyridiniumchlorid aus der ersten Umsetzung führte aufgrund der hohen Säureempfindlichkeit des *i*-Sterols (nicht gezeigt) und dem lediglich äquimolaren Einsatz von Kaliumhydrogencarbonat bei dessen Bildung zu einer vollständigen Zersetzung des *i*-Sterols. Allerdings konnte leicht per ¹H-NMR bestimmt werden, ob noch Pyridiniumchlorid im Rohprodukt des Ergosterylmethylsulfats enthalten war und im gegebenen Fall die Äquivalente des eingesetzten Kaliumhydrogencarbonat angepasst werden. Aufgrund der hohen Instabilität der Intermediate wurde auf eine Aufreinigung der ersten beiden Stufen verzichtet und das Produkt erst nach erfolgter Oxidation mit Chrom(VI)-oxid durch Umkristallisation aufgereinigt. So lieferte die Sequenz eine Ausbeute von 58% über drei Stufen und ließ sich auch auf deutlich größeren Ansätzen ausgehend von 50 g Ergosterol (**8**) reproduzieren.



Schema 7. Darstellung des *i*-Steroids **48** aus Ergosterol (**8**) und weitere allylische Oxidation zu **49**.

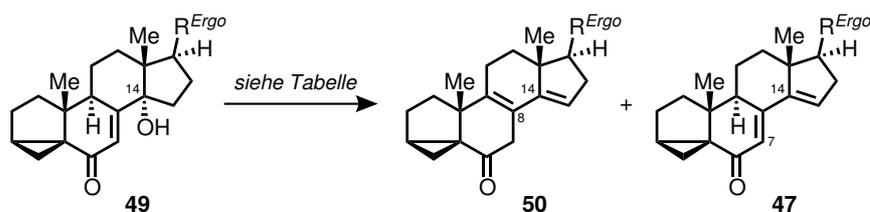
Die für die geplante oxidative C–C-Bindungsspaltung benötigte Δ^{14} -Doppelbindung, sollte über eine Sequenz aus allylischer Oxidation und Dehydratisierung eingeführt werden. In ersten Versuchen konnte Allylalkohol **49** erfolgreich durch Umsetzung von **48** mit 4 Äquivalenten Selen(IV)-oxid (1,4-Dioxan, 50 °C, 4 h) in 72% Ausbeute erhalten werden. Um die Menge an eingesetztem, toxischen Selen(IV)-oxid zu reduzieren, wurden katalytische Bedingungen getestet. Unter Verwendung von *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP, 70% *w/w* in H₂O) als stöchiometrisches Oxidationsmittel konnte die Menge an Selen(IV)-oxid auf 0.5 Äquivalente reduziert werden.^[40] Um vollständigen Umsatz zu garantieren, war jedoch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur (60 °C) und Verlängerung der Reaktionszeit (17 h) nötig. Die Reaktion lieferte mit Dichlormethan als Lösungsmittel und

Durchführung der Reaktion in einem Druckgefäß Allylkohol **49** mit einer Ausbeute von 73% (Schema 7).

Bei der Dehydratisierung von **49** wurde unter verschiedenen Bedingungen nicht nur das erwartete Produkt **47** erhalten, sondern auch die partielle Isomerisierung der Δ^7 -Doppelbindung in die Δ^8 -Position beobachtet (Tabelle 1). Da prinzipiell beide Verbindungen zur Synthese von 14,15-Secosteroiden genutzt werden könnten, wurde zunächst versucht, die Dehydratisierung hinsichtlich des Produktverhältnisses zu optimieren. So lieferte die Umsetzung mit Thionylchlorid in Pyridin nach säulenchromatographischer Trennung $\Delta^{8,14}$ -Dien **50** in 18% und $\Delta^{7,14}$ -Dien **47** in 43% Ausbeute (Eintrag 1). Auch unter Verwendung von Phosphorylchlorid zeigte sich keine Verbesserung der Selektivität und es wurden ebenfalls nur moderate Ausbeuten erzielt (Eintrag 2). Höhere Gesamtausbeuten konnten mit Methansulfonylchlorid und katalytischen Mengen *N,N*-Dimethylpyridin-4-amin (4-DMAP) erreicht werden, allerdings zeigte sich hierbei die Bildung von **47** ebenfalls als nur schwach bevorzugt (Eintrag 3 & 4).^[41]

Die bisher verwendeten Reagenzien rufen wahrscheinlich größtenteils eine Eliminierung hervor, die auf einem E2-Mechanismus beruht. Dieser benötigt ein antiperiplanares zu abstrahierendes Proton und erfordert somit einen Angriff der Base aus dem sterisch stark abgeschirmten β -Halbraum des Steroids. Es ist weiterhin davon auszugehen, dass auch die Doppelbindungsisomerisierung basenkatalysiert verläuft, woraus gefolgert wur-

Tabelle 1. Dehydratisierung des Allylkohols **49**.



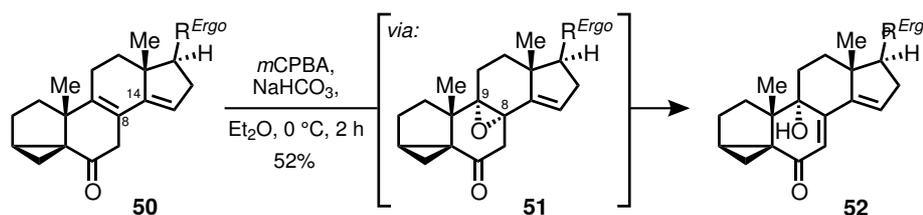
#	Reagenzien	Bedingungen	Ausbeuten 50/47 [%]
1	SOCl ₂	Py, 25 °C, 4 h	18/33
2	POCl ₃	Py, 50 °C, 3 h	27/31
3	MsCl, 4-DMAP, NEt ₃	CH ₂ Cl ₂ , 25 °C, 22 h	29/37
4	MsCl, 4-DMAP	Py, 25 °C, 23 h	30/41
5	<i>p</i> TsOH · H ₂ O	PhMe, 60 °C, 15 h	44/16
6	Martin-Sulfuran	(CH ₂ Cl ₂) ₂ , 50 °C, 16 h	kein Umsatz
7	Burgess-Reagenz	PhMe, 60 °C, 16 h	n.b./93
8	H ₂ (Ballon), RhCl(PPh ₃) ₃	PhMe, 45 °C, 18 h	67/n.b.

de Bedingungen zu testen, die vermehrt auf einem anderen Eliminierungsmechanismus beruhen. Unter Verwendung von katalytischen Mengen *para*-Toluolsulfonsäure (*p*TsOH) trat das isomerisierte Produkt **50** erstmals als Hauptprodukt auf, jedoch nur mit einer Ausbeute von 44% (Eintrag 5). Mit dem Martin-Sulfuran^[42] und Burgess-Reagenz^[43] wurden zwei Dehydratisierungsreagenzien getestet, die auf *syn*-Eliminierungsmechanismen beruhen. Zwar konnte mit Martin-Sulfuran kein Umsatz erreicht werden (Eintrag 6), allerdings ergab die Verwendung des Burgess-Reagenzes bei 60 °C in Toluol 93% Ausbeute des Trienons **47** (Eintrag 7). So konnte bei dieser Temperatur kaum Isomerisierung festgestellt werden. Diese nahm jedoch bei weiterer Temperaturerhöhung zu als versucht wurde eine Verkürzung der Reaktionszeit zu erreichen.

Interessanterweise wurde beim Versuch die Δ^7 -Doppelbindung des Allylkohols **49** unter Verwendung des Wilkinson-Katalysators zu hydrieren, die selektive Bildung des $\Delta^{8,14}$ -Diens **50** beobachtet (Eintrag 8). Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 67% isoliert werden, wobei nicht isomerisiertes **47** nur in Spuren anfiel. Es ist davon auszugehen, dass die Eliminierung durch eine Rhodiumhydridspezies hervorgerufen wird, da ein Kontrollexperiment unter Argonatmosphäre zu keinem Umsatz führte.

Wie bereits erwähnt könnte auch $\Delta^{8,14}$ -Dien **50** zur Synthese eines 14,15-Secosteroids dienen und die andernfalls auf späterer Stufe geplante Doppelbindungsisomerisierung hinfällig machen. Eine Dihydroxylierung (OsO_4 (kat.), NMO, *t*BuOH/ H_2O) der Δ^{14} -Doppelbindung, welche eine nachfolgende Glycolspaltung ermöglichen könnte, war nicht erfolgreich. Die Δ^{22} -Doppelbindung zeigte sich in beiden Substraten (**47** und **50**) als reaktiver, was per $^1\text{H-NMR}$ beobachtet werden konnte und sich mit der in der Literatur beschriebenen, hohen Reaktivität dieser Position gegenüber Osmium(VIII)-oxid deckt.^[44]

Alternativ könnte auch die Überführung in ein 14,15-Epoxid eine nachfolgende oxidative C–C-Bindungsspaltung ermöglichen. Durch Umsetzung von **50** mit *meta*-Chlorperbenzoesäure wurde allerdings nur die Epoxidierung der tetrasubstituierten Δ^8 -Doppelbindung beobachtet (Schema 8). Das 8,9-Epoxid **51** konnte jedoch nicht isoliert werden, da bereits unter den Reaktionsbedingungen eine Öffnung der Epoxyfunktion hin zum tertiären Alkohol **52** erfolgte. Die Öffnung verläuft vermutlich über ein intermediäres Enolat

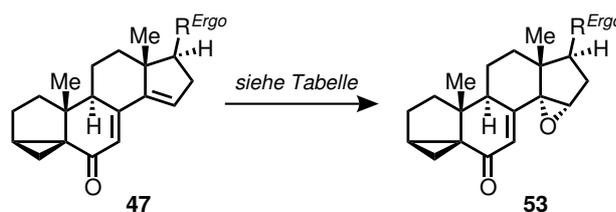


Schema 8. Darstellung des Allylkohols **52** durch Epoxidierung von $\Delta^{8,14}$ -Dien **50**.

und führte in 52% Ausbeute zu Allylalkohol **52**. Auch die Verwendung von Magnesiumbis(monoperoxyphthalat) als Epoxidierungsreagenz bevorzugte die Δ^8 -Doppelbindung, jedoch in geringerer Ausbeute.

Erste selektive Oxidation der Δ^{14} -Doppelbindung gelang an $\Delta^{7,14}$ -Dien **47** durch Epoxidierung mit *m*CPBA und führte in 59% Ausbeute zu Epoxid **53** (Eintrag 1, Tabelle 2). Bei der Reaktion wurde vollständiger Umsatz erreicht und als Nebenreaktion konnte per $^1\text{H-NMR}$ die Epoxidierung der Δ^{22} -Doppelbindung beobachtet werden. So scheint die Δ^{14} -Doppelbindung nur geringfügig reaktiver gegenüber *m*CPBA zu sein als die Doppelbindung der Seitenkette. Weder Herabsetzen der Reaktionstemperatur auf -10°C (Eintrag 2), noch die Verwendung von Diethylether anstelle von Dichlormethan als Lösungsmittel (Eintrag 3) trug wesentlich zur Regioselektivität bei, jedoch konnte nicht umgesetztes Startmaterial reisoliert werden. Bessere Regioselektivität konnte durch Verwendung von 1.1 Äquivalenten MMPP erzielt werden.^[45] Die Epoxidierung der Δ^{14} -Doppelbindung schien mit diesem Reagenz, vermutlich aufgrund dessen höheren sterischen Anspruchs, stärker bevorzugt. So konnte in einem Gemisch aus Dichlormethan und Wasser 60% Ausbeute des Epoxids **53** jedoch mit 13% zurückgewonnenen Startmaterial erzielt werden (Eintrag 4). Ferner wurde der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Regioselektivität der Reaktion untersucht, wobei sowohl die geringe Löslichkeit des Startmaterials als auch des Epoxidierungsreagenzes die Auswahl stark einschränkte. In reinem Aceto-

Tabelle 2. Epoxidierung der Δ^{14} -Doppelbindung des Trienons **47**.



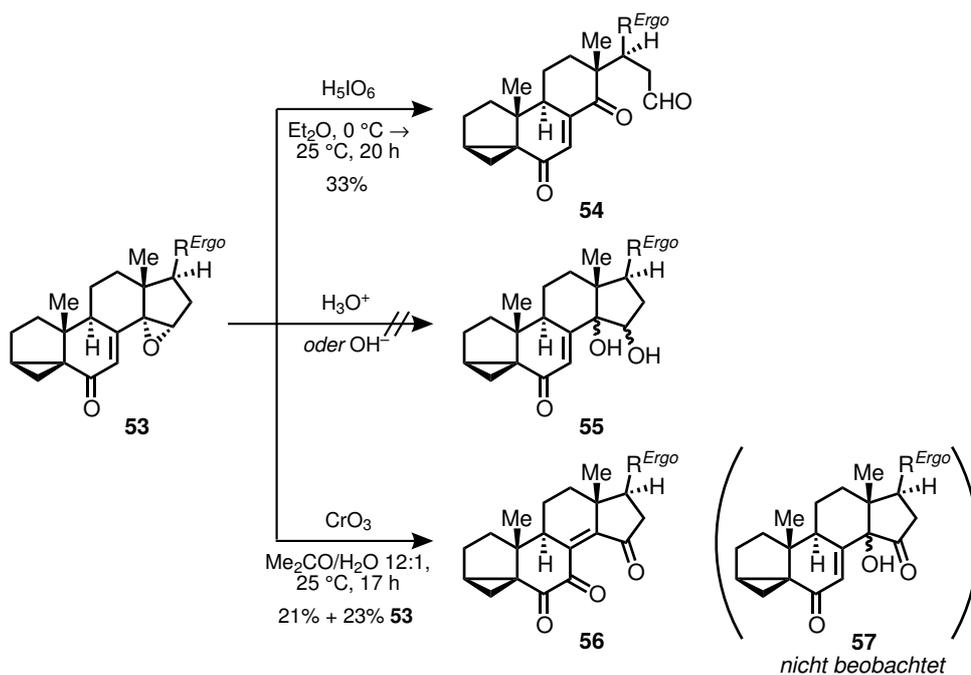
#	Reagenzien	Bedingungen	Ausbeuten 53/47 [%]
1	<i>m</i> CPBA (1.2), NaHCO ₃ (1.5)	CH ₂ Cl ₂ , 0 °C, 3 h	59/0
2	<i>m</i> CPBA (1.2), NaHCO ₃ (1.5)	CH ₂ Cl ₂ , -10 °C, 6 h	61/3
3	<i>m</i> CPBA (1.2), NaHCO ₃ (1.5)	Et ₂ O, 0 °C, 4 h	60/2
4	MMPP · 6 H ₂ O (1.1)	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O 150:1, 25 °C, 16 h	60/13
5	MMPP · 6 H ₂ O (1.1)	MeCN, 40 °C, 2 h	61/0
6	MMPP · 6 H ₂ O (1.1)	MeCN/CH ₂ Cl ₂ 2:1, 25 °C, 21 h	59/7
7	MMPP · 6 H₂O (1.1)	MeOH, 25 °C, 24 h	72/13

nitril konnte, aufgrund der schlechten Löslichkeit, erst bei 40 °C Umsatz erreicht werden, was zu keiner Verbesserung der Ausbeute führte (Eintrag 5). Die Verwendung eines Gemisches aus Acetonitril und Dichlormethan bei 25 °C führte ebenfalls in vergleichbarer Ausbeute (57%) zu Epoxid **53**, wobei nur 7% nicht umgesetztes Startmaterial reisoliert werden konnte (Eintrag 6). Signifikante Verbesserung konnte unter Verwendung von Methanol als Lösungsmittel erreicht werden und lieferte 72% Ausbeute des Epoxids **53** (d.r. 25:1) und 13% zurückgewonnenes Trienon **47** (Eintrag 7). Somit gelang die selektive Oxidation der Δ^{14} -Doppelbindung und ermöglicht nun, Epoxid **53** auf dessen Reaktivität zur C–C-Bindungsspaltung zu untersuchen.

2.4.2 Synthese von 14,15-Secosteroiden

Epoxid **53** zeigte sich unreaktiv gegenüber Natriumperodat und mit Periodsäure wurde lediglich eine Ausbeute von 33% des Diketoaldehyds **54** erzielt (Schema 9).^[46] Die geringe Ausbeute konnte durch Variation der verwendeten Bedingungen nicht optimiert werden und rührt wahrscheinlich von der geringen Reaktivität des Substrats, was zu langen Reaktionszeiten führte und damit einhergehender Zersetzung des säurelabilen Aldehyds **54**. Weiterhin variierte die Ausbeute an isoliertem Produkt stark und es zeigte sich vor allem bei größeren Ansätzen eine schlechte Reproduzierbarkeit.

Aufgrund der nicht zufriedenstellenden direkten C–C-Bindungsspaltung des Epoxids **53** hin zu 14,15-Secosteroid **54**, wurde eine Hydrolyse zu Diol **55** untersucht,

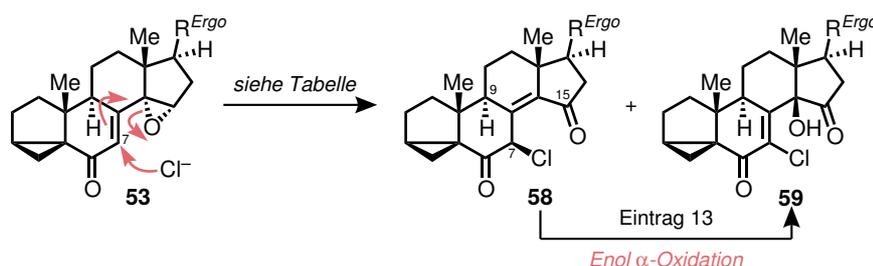


Schema 9. Oxidative C–C-Bindungsspaltung, versuchte Hydrolyse und oxidative Öffnung des Epoxids **53**.

welches vermutlich höhere Reaktivität zur C–C-Bindungsspaltung zeigen sollte. Allerdings konnte weder unter Verwendung von sauren (HCl, HClO₄), noch basischen (KOH) Bedingungen die Bildung des Diols **55** beobachtet werden und die Reaktionen gingen ausschließlich mit Zersetzung des Startmaterials einher. Alternativ könnte Diol **55** auch durch oxidative Öffnung der Epoxyfunktion von **53** zu Ketol **57** und anschließender Reduktion zugänglich gemacht werden. Eine versuchte oxidative Epoxidöffnung durch Umsetzung von **53** mit Chrom(VI)-oxid lieferte jedoch 6,7,15-Trion **56** in 21% Ausbeute bei nicht vollständigem Umsatz. Die Bildung von **56** konnte zunächst nicht rationalisiert werden und erst die Umsetzung des Epoxids **53** mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) erbrachte weiteren Erkenntnisgewinn über die zugrundeliegende Reaktivität von **53**.

So konnten mit PCC neben Trion **56** in 19%, die an C7 chlorierten Diketone **58** in 9% und **59** in 41% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 1, Tabelle 3). Mechanistisch ist von einer allylischen S_N2' Epoxidöffnung durch Chlorid und folgender Oxidation des intermediären Allylalkohols (nicht gezeigt) hin zu 15-Ketosteroid **58** auszugehen. Die 7β-Konfiguration des Chlorids **58** konnte durch NOE-Experimente (9–H_α ↔ 7–H_α) bestimmt werden und die deutliche Tieffeldverschiebung im ¹H-NMR der 18-Methylgruppe (δ_H = 1.04 ppm) ließ nach der Zürcher-Methode auf eine 14β-Konfiguration von **59** schließen.^[47] Zur Bildung des Trions **56** könnte somit in Analogie zur Bildung von **58** anstelle von Chlorid als Nukleophil Wasser an C7 angreifen und anschließende Oxidation der Hydroxygruppen zu **56** führen.

Da mit α-Chlor-γ-hydroxy-δ-ketoenon **59** nicht nur die Epoxyfunktion in das gewünschte α-Hydroxyketon überführt wurde, sondern ferner auch eine Oxidation an C7, welche im weiteren Syntheseverlauf benötigt wird, erreicht wurde, wurde diese Verbindung als vielversprechendes Intermediat angesehen. Weiterhin stellt die Ausbeute von 41% das bislang beste Ergebnis einer Umsetzung des Epoxids **53** dar. Eine Optimierung der Ausbeute sollte durch Vermeidung des Nebenprodukts **56** unter Ausschluss von Wasser und Erlangen von vollständigem Umsatz des vermuteten Intermediats **58** möglich sein. So wurde versucht, die Ausbeute von **59** durch Addition einer weiteren Chloridquelle zu steigern (Eintrag 2–6). Hierbei konnte unter Verwendung von 2.5 Äquivalenten Tetra-*n*-butylammoniumchlorid und Triethylammoniumchlorid mit jeweils 37% keine Verbesserung erreicht werden, was auf die hohe Hygroskopie dieser Reagenzien zurückgeführt wurde (Eintrag 2 & 3). Der Einsatz von Pyridiniumchlorid, 4-(4-Pyridin)-pyridiniumchlorid und 4-Chlorpyridiniumchlorid erbrachte jeweils 41%, 43% bzw. 44% Ausbeute, wovon das 4-Chlorderivat die geringste Neigung zur Hygroskopie zeigt und damit einfacher zu Handhaben war (Eintrag 4–7). Unter Verwendung dieses

Tabelle 3. Darstellung des α -Chlorenons **59** und mechanistischer Vorschlag zu dessen Bildung.

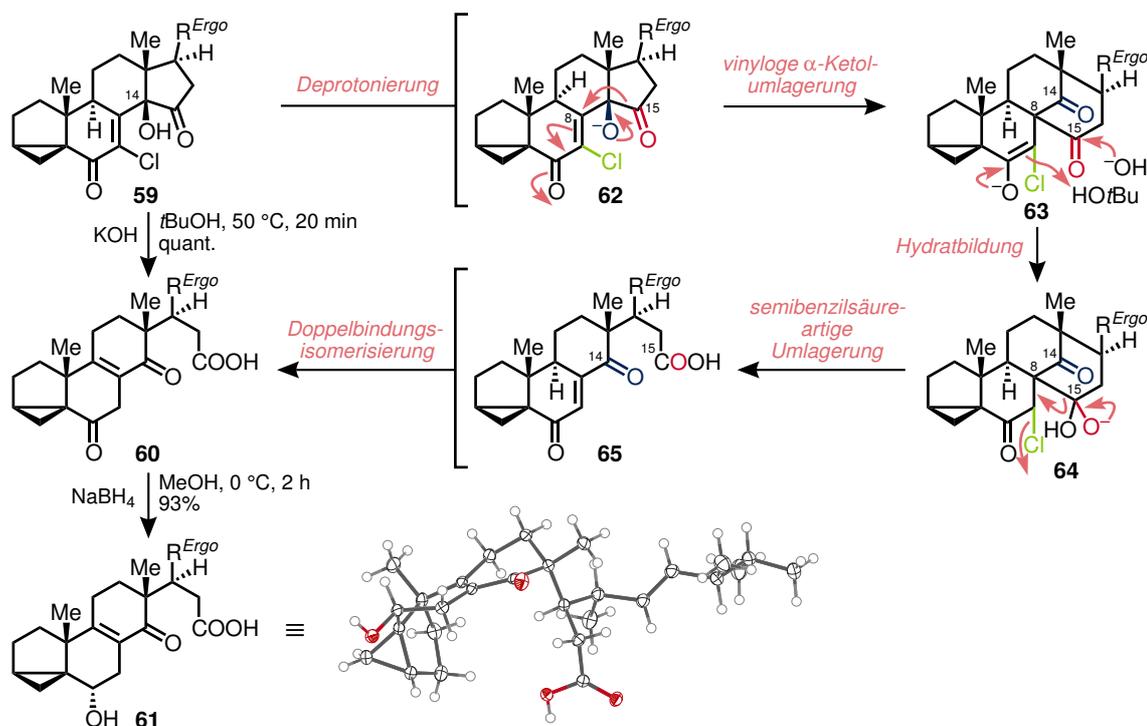
#	PCC Äq.	Additive (Äq.)	Ausbeute 59 [%]
1	3.5	–	41 ^a
2	3.5	<i>n</i> Bu ₄ NCl (2.5)	37
3	3.5	Et ₃ N · HCl (2.5)	37
4	3.5	Py · HCl (2.5)	41
5	3.5	4-(4-Py)-Py · HCl (2.5)	43
6	3.5	4-Cl-Py · HCl (2.5)	44
7	4.0	4-Cl-Py · HCl (2.5)	48
8	4.5	4-Cl-Py · HCl (2.5)	48
9	4.0	4-Cl-Py · HCl (4.0)	60
10	4.0	4-Cl-Py · HCl (6.0)	67
11	4.0	4-Cl-Py · HCl (8.0)	66
12^b	4.0	4-Cl-Py · HCl (6.0), MgSO₄	68
13^c	4.0	4-Cl-Py · HCl (6.0), MgSO₄	86

Alle Ansätze wurden mit 150 mg, 367 μ mol **53** in 3.5 mL CH₂Cl₂ bei 0 °C \rightarrow 25 °C über 17 h durchgeführt. ^a Zusätzlich 9% **58** & 19% **56** isoliert. ^b Mit 671 mg, 9.85 mmol **53** durchgeführt. ^c **58** als Startmaterial eingesetzt.

Additivs wurde der Einfluss der eingesetzten Äquivalente an PCC untersucht (Eintrag 6–8). Hierbei zeigte sich durch leichte Erhöhung auf 4.0 Äquivalente an PCC eine geringfügig verbesserte Ausbeute von 48% (Eintrag 7). Größeren Einfluss auf die isolierte Ausbeute an **59** zeigte die Steigerung der eingesetzten Äquivalente des Additivs (Eintrag 9–11). So wurde mit 67% die beste Ausbeute unter Verwendung von 6.0 Äquivalenten an 4-Chlorpyridiniumchlorid erzielt (Eintrag 10). Weitere Zugabe eines Überschusses an Magnesiumsulfat als Additiv hatte kaum Einfluss auf die isolierte Ausbeute, vereinfachte jedoch die Aufarbeitung der Reaktion (Eintrag 12). Die Umsetzung von **58** unter den optimierten Bedingungen erbrachte 86% Ausbeute von α -Chlorenon **59**, wodurch bestätigt werden konnte, dass es sich bei Verbindung **58** um ein Intermediat der Bildung von **59** handelt (Eintrag 13). Mechanistisch, ist diese Transformation durch eine α -Oxidation eines intermediären Enols vorstellbar.

Die Darstellung eines 14,15-Diols durch Reduktion des α -Chlorenons **59** schlug fehl. So konnte durch Umsetzung mit Natriumborhydrid vollständige Zersetzung festgestellt werden, was auf die wahrscheinlich einhergehende Reduktion der 6-Ketogruppe und ein dadurch entstehendes sehr instabiles Δ^7 -*i*-Sterol zurückgeführt wurde. Weder ein Herabsetzen der Reaktionstemperatur, noch die Verwendung anderer Reduktionsmittel ermöglichte die Isolation des gewünschten 14,15-Diols. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde angestrebt, erst das hoch funktionalisierte System von **59** zu entspannen und die C–C-Bindungsspaltung auf späterer Stufe durchzuführen.

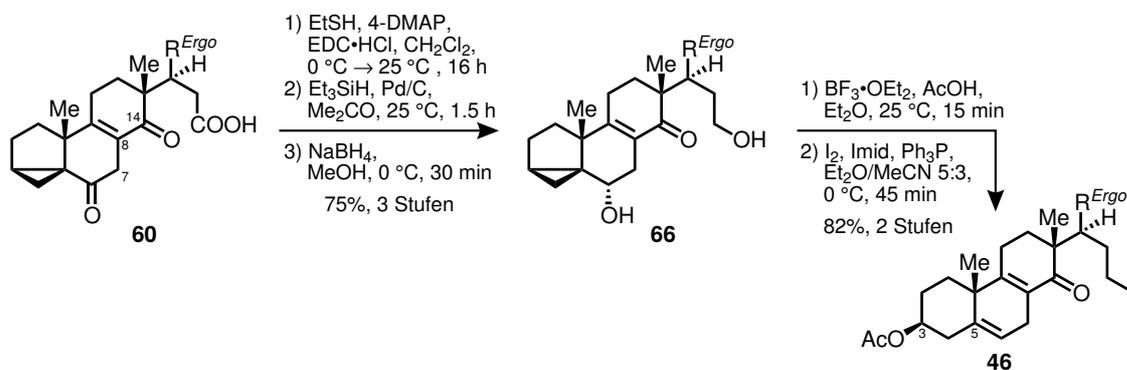
Die versuchte Substitution des 7-Chlorids durch Umsetzung des α -Chlorenons **59** mit Kaliumhydroxid in *tert*-Butanol unter leichtem Erwärmen führte unerwarteterweise zu Diketocarbonsäure **60** (Schema 10).^[48] Die Reaktion verlief höchst selektiv und lieferte ohne Aufreinigung spektroskopisch reines Material. Weitere Bestätigung der Struktur von **60** konnte durch Reduktion der 6-Oxogruppe mit Natriumborhydrid und einer Kristallstrukturanalyse der entstehenden Hydroxycarbonsäure **61** erreicht werden. Der mechanistische Vorschlag zur Bildung der Diketocarbonsäure **60** beinhaltet eine vinyloge α -Ketolumlagerung. So könnte die Deprotonierung der 14-Hydroxygruppe diese hervorrufen und würde unter C14–C15-Bindungsbruch und C8–C15-Bindungsbildung zu 15(14 \rightarrow 8)-*abeo*-Steroid **63** führen. Protonierung des Enolats **63** und Angriff eines Hydroxidians an C15 könnte zu Hydrat **64** führen. Dieses könnte unter Spaltung



Schema 10. Darstellung der Carbonsäuren **60** und **61**, ORTEP-Darstellung von **61** (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit), sowie mechanistischer Vorschlag zur Bildung von **60**.

der C15–C8-Bindung und Verlust von Chlorid in einer Art Semibenzilsäureumlagerung zu 14,15-Secosteroid **65** führen. Eine abschließende Doppelbindungsisomerisierung der Δ^7 -Doppelbindung in die Δ^8 -Position würde die Bildung des beobachteten Produkts **60** erklären. Jedoch konnte keines der postulierten Intermediate **62–65** isoliert werden, das den mechanistischen Vorschlag bestätigen würde.

Zur Synthese eines gewünschten 15-Iodids als Radikalvorläufer muss nun die Carboxygruppe von **60** in einen primären Alkohol überführt werden. Aufgrund von erwarteten Chemoselektivitätsproblemen dieser Reduktion in Gegenwart der Δ^{22} -Doppelbindung und des 14-Keto- Δ^8 -systems bot sich die Verwendung des Fukuyama-Protokolls an.^[49] Weiterhin zeigten sich Probleme, die Δ^8 -6,14-Dione wie **60** säulenchromatographisch aufzureinigen, was auf eine Enolisierung der 6-Oxogruppe an Kieselgel zurückgeführt wurde. So wurde die dreistufige Reduktion zunächst an 6-Hydroxycarbonsäure **61** getestet, per $^1\text{H-NMR}$ überprüft und dann auf die 6-Ketoverbindung **60** übertragen. Überführung von **60** in dessen Thioester gelang durch Umsetzung mit Ethanthiol, katalytischen Mengen 4-DMAP und 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) als Kupplungsreagenz (Schema 11). Anschließende Fukuyama-Reduktion mit Triethylsilan und Palladium auf Aktivkohle lieferte den 15-Aldehyd, der mit Natriumborhydrid unter einhergehender Reduktion der 6-Oxogruppe zu Diol **66** in 75% Ausbeute über drei Stufen führte.

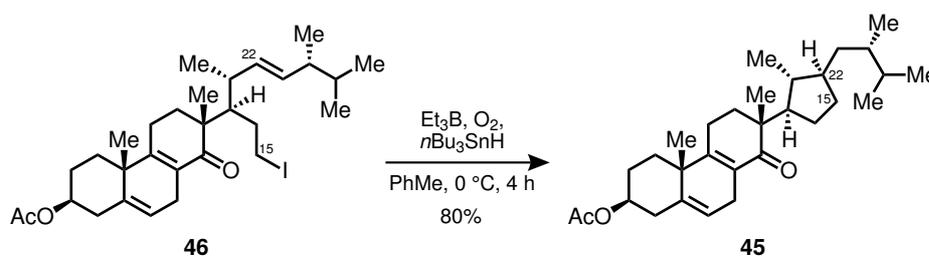


Schema 11. Synthese des Iodids **46** ausgehend von Diketocarbonsäure **60**.

Öffnung des *i*-Sterols **66** unter klassischen Bedingungen (AcOH , H_2SO_4 , 25 °C , 30 min) führte mit 61% Ausbeute zum gewünschten 3β -Acetoxy- Δ^5 -steroid, wobei auch 9% der 3β -Hydroxyverbindung anfielen. Die Bildung der 3β -Hydroxyverbindung konnte unter Verwendung eines literaturbekannten Protokolls mit Essigsäure und Bortrifluoriddiethyletherat in wasserfreiem Diethylether unterdrückt und die Ausbeute des Homoallylacetats auf 91% gesteigert werden.^[50] Überführung in das primäre Iodid **46** erfolgte durch Umsetzung mit Triphenylphosphin, Iod und Imidazol und lieferte 90% Ausbeute.^[51]

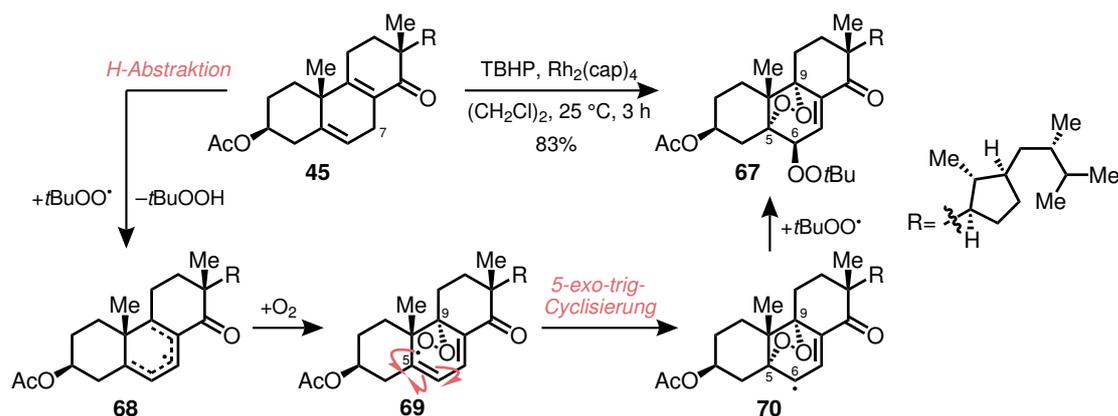
2.4.3 Aufbau des 15(14→22)-*abeo*-Steroidgerüsts und Abschluss der Synthese

Erste Versuche, das 15(14→22)-*abeo*-Steroidgerüst der Strophasterole durch Umsetzung des Iodids **46** mit AIBN als Radikalstarter und Tri-*n*-butylzinnhydrid als Wasserstoffquelle aufzubauen, schlugen fehl und es wurde einzig die Zersetzung des Startmaterials beobachtet. Als wesentlich milder zeigte sich die Verwendung von Triethylboran und Sauerstoff als Radikalstarter und führte bei 0 °C zu dem gewünschten Cyclopentan **45** in 80% Ausbeute (Schema 12).^[52] Es konnte einzig das 22*S*-Epimer **45**, das dem im produzierenden Pilz ebenfalls bevorzugt vorliegenden Strophasterol A (**27**) gleicht, in spektroskopischer Reinheit isoliert werden. Die Konfiguration konnte durch einen spektroskopischen Vergleich und späteren Abschluss der Synthese bestätigt werden. Da 22-*epi*-**45** aus dieser Reaktion nicht zweifelsfrei isoliert werden konnte, spricht die hohe Ausbeute an **45** für eine hohe oder vollständige Diastereoselektivität dieser radikalischen Cyclisierung.



Schema 12. Aufbau des 15(14→22)-*abeo*-Steroidgerüsts durch radikalische Cyclisierung des Iodids **46**.

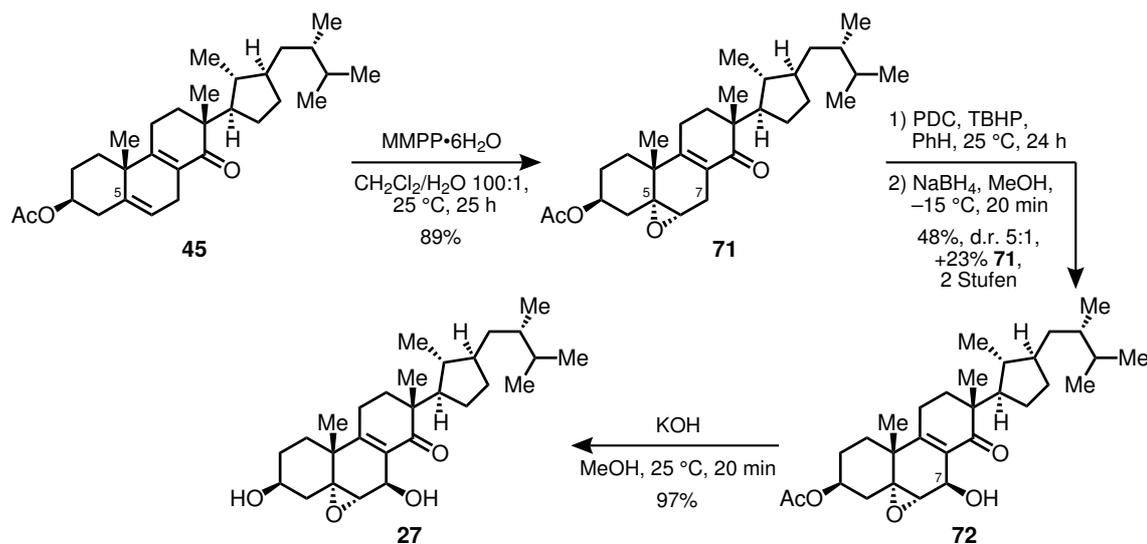
Ausgehend von **45** ist zum Abschluss der Synthese von Strophasterol A (**27**) nun die oxidative Modifikation des B-Rings nötig. Die geplante bis-allylische Oxidation zur Einführung einer Sauerstofffunktionalität an C7 konnte unter einer Vielzahl von Bedingungen zur allylischen C–H-Oxidation (TBHP, $\text{Rh}_2(\text{cap})_4$ ^[53]; TBHP, $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ ^[54]; TBHP, RuCl_3 ^[55]; TBHP, $\text{Pd}(\text{OH})_2$ ^[56]; TBHP, Pyridiniumdichromat^[57]; $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Py}$ ^[58] oder $\text{CrO}_3 \cdot 3,5\text{-Dimethylpyrazol}$ ^[59]) nicht erreicht werden. Anstelle der gewünschten 7-Ketoverbindung führten die Umsetzung von **45** mit TBHP und den aufgeführten Übergangsmetallkatalysatoren zu 5,9-Endoperoxid **67** (Schema 13). Dies konnte unter Verwendung von 10 mol% an Dirhodiumtetracaprolactamat [$\text{Rh}_2(\text{cap})_4$] in einer Ausbeute von 83% isoliert werden. Bedingungen ohne TBHP führten zu der entsprechenden 6-Ketoverbindung, die jedoch hohe Instabilität zeigte und nur per $^1\text{H-NMR}$ und massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte. Mechanistisch ist davon auszugehen, dass die Anwesenheit von *tert*-Butylhydroperoxyradikalen, die aus der Reaktion von *tert*-Butylhydroperoxid mit dem Katalysator entstehen können, durch Wasserstoffabstraktion zur Ausbildung des Pentadienylradikals **68** führen könnte.^[53] Weitere Reaktion mit Sauerstoff könnte Hydroperoxyradikal **69** und damit ein vollständig konjugiertes π -System liefern. Eine 5-*exo-trig*-



Schema 13. Darstellung des 5,9-Endoperoxids **67**, sowie mechanistischer Vorschlag zu dessen Bildung.

Cyclisierung auf die Δ^5 -Doppelbindung würde dann das beobachtete 5,9-Endoperoxid erklären, wobei das verbleibende C6-Radikal **70** durch Rekombination mit einem *tert*-Butylhydroperoxyradikal abgefangen wird. Ob der Angriff des Sauerstoffs am Pentadienylradikal **68**, wie gezeigt, an C9 oder erst an C5 erfolgt ist ungeklärt, jedoch würde das entsprechende 5-Hydroperoxyradikal durch Cyclisierung ebenfalls zu **70** führen. Ähnliche 5,9-Endoperoxide konnten ebenfalls in Autoxidationsversuchen von 7-Dehydrocholesterol nachgewiesen werden.^[60] Allerdings traten hierbei die 5,9-Endoperoxide nur in sehr geringem Anteil auf und es wurde eine Vielzahl anderer Verbindungen charakterisiert, die eine $\Delta^{8(14)}$ -Doppelbindung zeigten. So ist davon auszugehen, dass die Abwesenheit eines Wasserstoffs an C14 in **45** Nebenreaktionen, die aus dessen Abstraktion resultierten, unterdrückt und somit zur hohen Ausbeute des 5,9-Endoperoxids **67** beiträgt.

Aufgrund der fehlgeschlagenen bis-allylischen Oxidation von $\Delta^{5,8}$ -Dien **45** wurde die Reihenfolge der vorgeschlagenen Schritte zur oxidativen Modifikation des B-Rings umgestellt. So sollte die beobachtete Bildung eines 5,9-Endoperoxids nicht mehr möglich sein, wenn die Δ^5 -Doppelbindung bereits epoxidiert ist und es wurde vermutet, dass die noch vorhandene Δ^8 -Doppelbindung zur Aktivierung der 7-Position und deren Oxidation ausreicht. Überführung von **45** in das gewünschte Epoxid **71** gelang mit MMPP in 89% Ausbeute und erfolgte diastereoselektiv aus dem α -Halbraum (Schema 14). Zur Oxidation von C7 wurden die an **45** versuchten Bedingungen getestet. Dabei zeigte einzig ein System aus Pyridiniumdichromat (PDC) und TBHP die gewünschte Reaktivität.^[57] Allerdings erwies sich die erhaltene 7-Ketoverbindung als höchst instabil und musste nach Aufarbeitung direkt mit Natriumborhydrid zu Alkohol **72** reduziert werden. Der Alkohol **72** konnte somit in 48% Ausbeute als Diastereomerenmischung von 5:1 (β/α) isoliert werden, wobei noch 23% nicht umgesetztes $\Delta^{5,8}$ -Dien **45** zurückgewonnen wurden. Die Trennung der 7-Epimere gelang durch präparative Dünnschichtchromatographie und



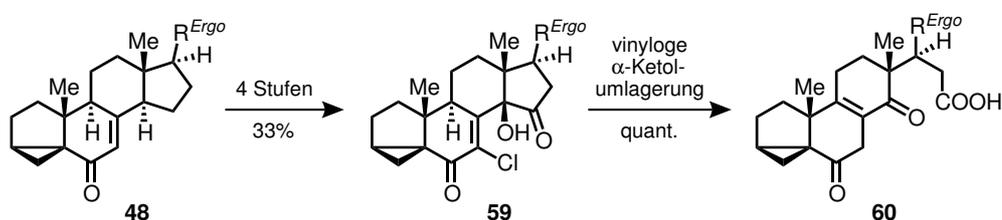
Schema 14. Abschluss der Synthese von Strophasterol A (**27**).

lieferte diastereomerenreinen 7β -Alkohol, der durch Umsetzung mit Kaliumhydroxid in Methanol mit einer Ausbeute von 97% in Strophasterol A (**27**) überführt werden konnte. Alle spektroskopischen Daten des synthetisierten Naturstoffs stimmen mit denen der Literatur überein (ein tabellarischer Vergleich der NMR-Daten ist im experimentellen Teil auf Seite 90 reportiert).^[27]

Ferner konnten durch Verseifung des Epoxids **71** und des 7α -Alkohols *7-epi-72*, *7-Desoxy-* und *7-epi-Strophasterol A* dargestellt werden (siehe Experimenteller Teil, Seite 91). So können mit diesen Verbindungen Struktur-Wirkungsbeziehungen aufgestellt werden und der Einfluss des Vorhandenseins der 7-Hydroxygruppe und dessen Konfiguration auf die biologische Aktivität der Verbindungen untersucht werden.

2.5 Zusammenfassung und Ausblick

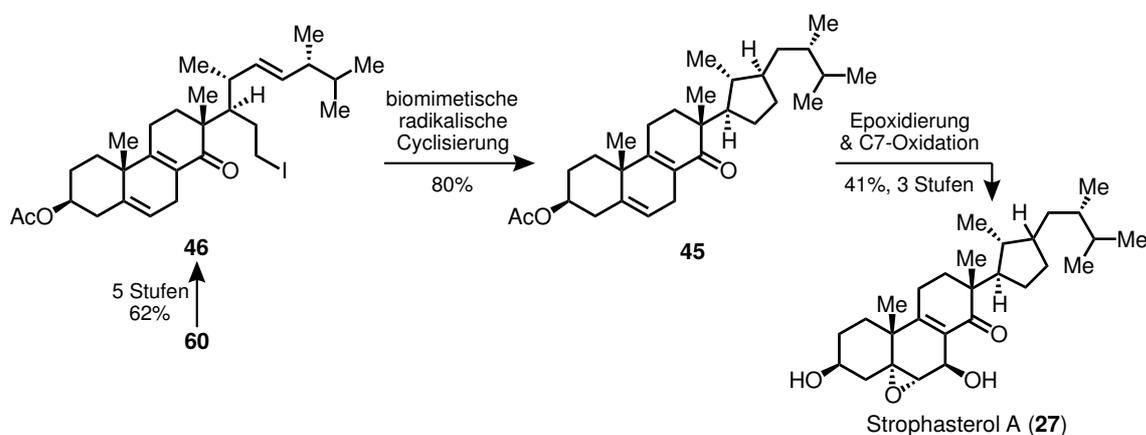
Ausgehend vom literaturbekanntem *i*-Steroidenon **48**, welches aus kommerziell erhältlichem Ergosterol (**8**) in drei Stufen synthetisiert wurde, konnte durch eine Sequenz aus allylischer Oxidation, Dehydratisierung und selektiver Epoxidierung die 14,15-Position zur gewünschten C–C-Bindungsspaltung aktiviert werden (Schema 15). Erste Versuche zur oxidativen Spaltung dieses Epoxids führten jedoch in nicht zufriedenstellenden Ausbeuten zu dem gewünschten 14,15-Secosteroid. Die Umsetzung mit Pyridiniumchlorochromat führte allerdings zu einer beispiellosen Bildung des α -Chlor- γ -hydroxy- δ -ketoenons **59**. Der hierzu aufgestellte mechanistische Vorschlag beruht auf einer allylischen Epoxidöffnung durch Chlorid und konnte durch Isolation eines Intermediats



Schema 15. Synthese des 14,15-Secosteroids **60** ausgehend vom literaturbekanntem *i*-Steroidenon **48**.

unterstützt werden. Durch Untersuchung der inhärenten Reaktivität dieser hochfunktionalisierten Verbindung gelang die Entdeckung einer einstufigen Überführung in Diketocarbonsäure **60** durch Behandlung mit Kaliumhydroxid. Mechanistisch wird eine anionische Kaskade, die unter anderem auf einer vinylogenen α -Ketolumlagerung beruht, vorgeschlagen.

In fünf weiteren Stufen konnte **60** in 15-Iodid **46** überführt werden (Schema 16). Dieses konnte in einer radikalischen Cyclisierung, einem Schritt der auch in der Biosynthese der



Schema 16. Abschluss der Synthese von Strophasterol A (**27**) durch eine biomimetische radikalische Cyclisierung und oxidativer Modifikation des B-Rings.

Strophasterole postuliert ist, zum Aufbau des 15(14→22)-*abeo*-Steroidgerüsts eingesetzt werden. Aufgrund einer fehlgeschlagenen bis-allylischen Oxidation des $\Delta^{5,8}$ -Diens **45** zur Einführung einer Sauerstofffunktionalität an C7 musste die zunächst geplante Strategie der oxidativen Modifikation des B-Rings umgestellt werden. Folglich konnte die Synthese von Strophasterol A (**27**) durch Epoxidierung der Δ^5 -Doppelbindung und anschließender allylischer Oxidation der 7-Position mit einer Gesamtausbeute von 6% in 15 Stufen ausgehend von **48** abgeschlossen werden.

Die beschriebene Synthese könnte durch geringfügige Modifikationen auch zur Synthese von Strophasterol C (**29**) und D (**30**) angewandt werden. Hierzu könnte eine Epoxidierung der Δ^{22} -Doppelbindung und anionische Öffnung dieses Epoxids mit einem 15-Metallorganyl anstelle einer radikalischen Cyclisierung dienen und die Einführung der 23-Oxogruppe garantieren. Die beobachtete, beispiellose Bildung und Fragmentierung des α -Chlor- γ -hydroxy- δ -ketoenons **59** könnte durch weitere Untersuchung an anderen Substraten zu einer Generalisierung dieser beiden Schritte und zu weiterem mechanistischen Verständnis führen. Ferner wurde mit der Bildung des 5,9-Endoperoxids **67** durch die Rhodium-katalysierte Oxidation des $\Delta^{5,8}$ -Diens **45** eine neue Möglichkeit zur oxidativen Modifikation des steroidal B-Rings entdeckt, die in der Synthese von hochoxidierten Steroiden Anwendung finden könnte.

3 Studien zur Synthese von Aplysiasecosterol A sowie Synthesen von Leptosterol A, Ganoderin A und Pinnisterol D

3.1 Einleitung

3.1.1 Isolation, Strukturaufklärung und Biologische Aktivität

Aplysiasecosterol A (**73**), der erste Vertreter einer neuartigen Klasse von 9,11-Secosteroiden, konnte 2015 durch Kigoshi *et al.* aus einem Seehasen der Art *Aplysia kurodai* isoliert werden (Abbildung 4).^[61] Nach Extraktion von 54.8 kg Nassgewicht von *A. kurodai*, gesammelt vor der Küste der Shima Peninsula (Japan), weiterem Waschen mit Wasser und mehrfacher säulenchromatographischer Aufreinigung konnten 6.7 mg von **73** als farbloses Öl erhalten werden.

Die Summenformel konnte per hochauflösender Massenspektrometrie bestimmt werden und die molekulare Konnektivität der Verbindung durch eine Kombination aus ein- und zweidimensionaler Kernresonanzspektroskopie aufgeklärt werden. Zusätzliche NOE-Experimente erlaubten die Aufklärung der relativen Stereochemie des bislang beispiellosen tricyclischen Diketonskerns und der den Cyclopentanring umgebenden Stereozentren. Durch einen Vergleich des berechneten elektronischen Circular dichroismus- (ECD)-Spektrums eines Modellsystems, das anstelle des Cyclopentylfragments eine *iso*-Propyleinheit trägt, mit dem experimentellen Spektrum von Aplysiasecosterol A (**73**)

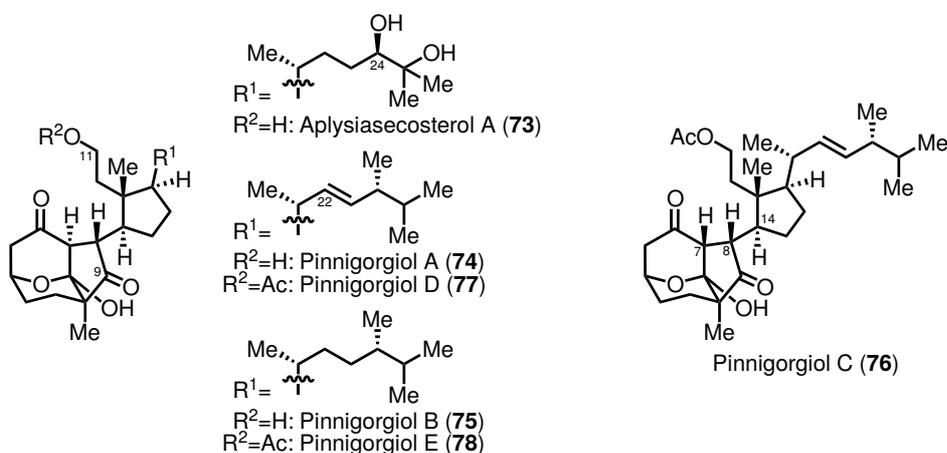


Abbildung 4. Strukturen von Aplysiasecosterol A (**73**) und Pinnigorgiol A–E (**74–78**).

gelang die Aufklärung der absoluten Stereochemie der Käfigstruktur. Eine modifizierte Mosher-Methode ermöglichte weiterhin die Bestimmung der absoluten Konfiguration der 24-Hydroxygruppe.^[62]

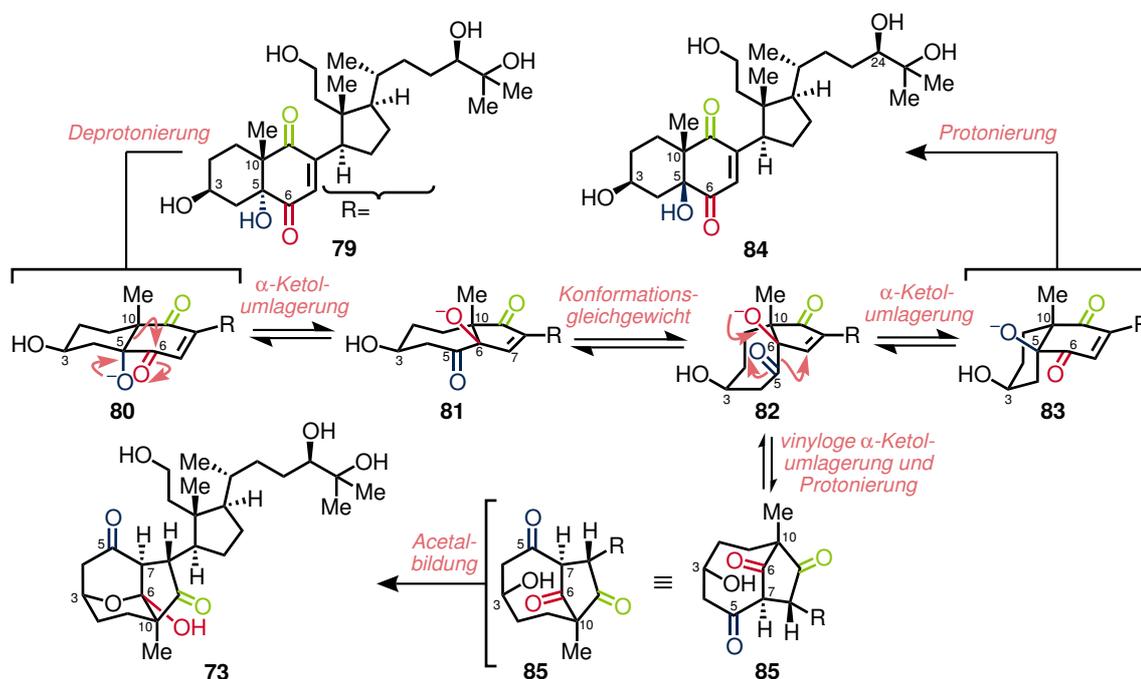
Aplysiasecosterol A (**73**) zeigte moderate cytotoxische Aktivität gegenüber der menschlichen myelomonozytären Leukämiezelllinie HL-60 mit einem IC_{50} von $16 \mu M$, jedoch keine Aktivität gegen die menschliche Gebärmutterhalszelllinie HeLa S3 bei $200 \mu M$.

2016, gelang Sung *et al.* die Isolation weiterer Naturstoffe, die das gleiche Grundgerüst von Aplysiasecosterol A (**73**) tragen, aus Hornkorallen der Spezies *Pinnigorgia*.^[63] So unterscheiden sich Pinnigorgiol A (**74**) und B (**75**) strukturell von Aplysiasecosterol A (**73**) nur durch das Vorhandensein anderer Seitenketten. Anstelle der 24,25-dihydroxylierten Cholestanseitenkette von **73**, sind nun Ergostanseitenketten vorhanden, die im Falle von Pinnigorgiol A (**74**) eine C–C-Doppelbindung zwischen C22 und C23 aufweist. Die aufgenommenen Spektren der Pinnigorgiole zeigen, bis auf die spektroskopischen Daten der Seitenketten, hohe Übereinstimmung mit denen von Aplysiasecosterol A (**73**), sodass von der gleichen käfigartigen Grundstruktur ausgegangen wurde. Aufgrund eines von **74** und **75** stark abweichenden CD-Spektrums und größerer Kopplungskonstanten zwischen 7–H und 8–H sowie 8–H und 14–H, wurde Pinnigorgiol C (**76**) eine 7β -Konfiguration zugeordnet. Weiterhin ist anstelle einer primären Hydroxygruppe eine Acetoxygruppe an C11 vorhanden. Die Isolation der zu **74** und **75** analogen, an der 11-Hydroxygruppe acetylierten Verbindungen Pinnigorgiol D (**77**) und E (**78**) wurde kurze Zeit später ebenfalls aus *Pinnigorgia* sp. beschrieben.^[64]

Die Pinnigorgiole A–E (**74–78**) wurden auf ihre Aktivität gegenüber der aus Ratten isolierten hepatischen Sternzelllinie HSC-T6, die als *in vitro* Modell der Leberfibrose dient, getestet. Bis auf Pinnigorgiol C (**76**) verminderten alle getesteten Verbindungen die Zellviabilität der HSC-T6 Zelllinie (13% (**74**); 21% (**75**), 32% (**77**) und 52% (**78**)) bei einer Konzentration von $10 \mu M$. Es scheint somit, dass die 11-Hydroxygruppe und die Δ^{22} -Doppelbindung einen signifikanten Einfluss auf die cytotoxische Aktivität haben. Weiterhin zeigten alle Verbindungen moderate entzündungshemmende Aktivität, die durch inhibierende Effekte gegenüber der Bildung von Superoxidanion ($IC_{50} [\mu M] = 4.0$ (**74**); 2.5 (**75**); 2.7 (**76**); 3.5 (**77**) und 3.9 (**78**)) und gegenüber der Freisetzung von humaner neutrophiler Elastase ($IC_{50} [\mu M] = 5.3$ (**74**); 3.1 (**75**); 2.7 (**76**); 2.1 (**77**) und 1.6 (**78**)) festgestellt wurde.

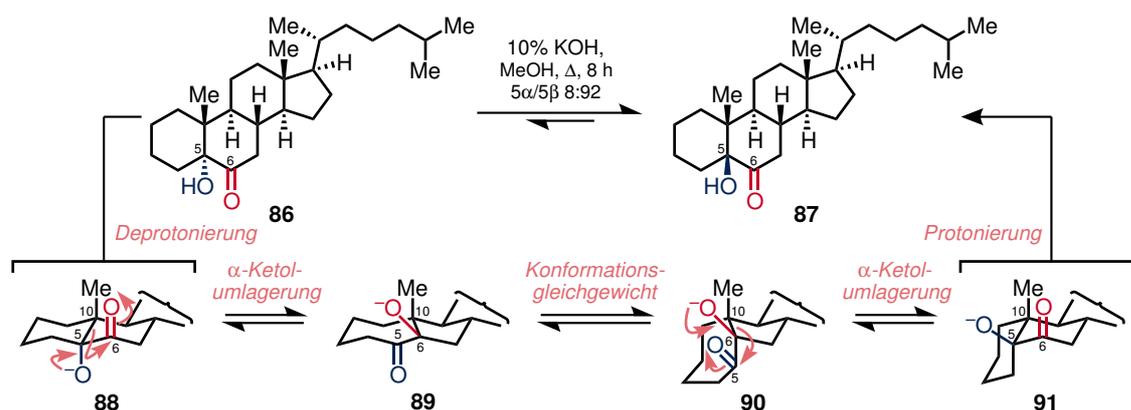
3.1.2 Biosynthetische Vermutung

Die von Kigoshi *et al.* postulierte Biosynthese zum Aufbau der tricyclischen Käfigstruktur von Aplysiasecosterol A (**73**) beruht auf einer Kaskade aus α -Ketol- und vinyloger α -Ketolumlagerung. Ausgehend von dem postulierten biosynthetischen Vorläufer **79** könnte die Deprotonierung der 5-Hydroxygruppe eine α -Ketolumlagerung hin zu Perhydrazulen **81** hervorrufen (Schema 17). Dieses steht im konformationellen Gleichgewicht mit **82**, das durch eine vinyloge α -Ketolumlagerung zum Bicyclo[5.2.1]decansystem **85** führte. Abschließende Acetalbildung ergäbe dann unmittelbar das tricyclische System von Aplysiasecosterol A (**73**). Ferner könnte durch diesen biosynthetischen Vorschlag auch die Bildung von Aplysiasecosterol B (**84**), das ebenfalls aus *Aplysia kurodai* isoliert wurde, erklärt werden.^[65] Hierbei würde Perhydrazulen **82** durch eine einfache α -Ketolumlagerung (nicht in Schema 17 durch Pfeile angedeutet), anstelle der beschriebenen vinylogenen α -Ketolumlagerung, zur Rückbildung des Decalinsystems unter Inversion der Stereokonfiguration an C5 führen. Unter Berücksichtigung der Reversibilität der einzelnen Teilschritte könnte sowohl **79** als auch **84** als Vorläufer von Aplysiasecosterol A (**73**) dienen, was auch von den Autoren erwähnt wird. Neben Aplysiasecosterol B (**84**) konnte weiterhin auch dessen 24-Epimer Aplysiasecosterol C (nicht gezeigt) isoliert werden.



Schema 17. Biosynthetische Vermutung zur Bildung von Aplysiasecosterol A (**73**) und B (**84**).

Dass 5-Hydroxy-6-ketosteroide α -Ketolumlagerungen eingehen können, konnte bereits 1961 an 5 α -Hydroxycholest-6-on (**86**) gezeigt werden (Schema 18).^[66] Dies würde somit die oben beschriebene postulierte Biosynthese bekräftigen. So konnte durch Erhitzen von **86** mit Kaliumhydroxid in Methanol eine Epimerisierung der 5-Position hervorgerufen werden, welche die Autoren durch zwei aufeinanderfolgende α -Ketolumlagerungen mit intermediärer Konformationsänderung erklärten.



Schema 18. Epimerisierung von 5 α -Hydroxycholest-6-on (**86**) durch Erhitzen mit Kaliumhydroxid.

Aplysiasecosterol B (**84**) und C (24-*epi*-**84**) sind die einzig bekannten 9,11-Secosteroide, die ein chinoides System im B-Ring mit 5 β -konfigurierter Hydroxygruppe zeigen. Jedoch sind weitere Verbindungen, wie beispielsweise Pinnisterol D (**93**), bekannt, die in der gleichen Oxidationsstufe des B-Rings vorliegen, allerdings eine 5 α -Konfiguration zeigen (Abbildung 5).^[67] Die Koisolierung von Pinnisterol A (**92**) und D (**93**) aus *Pinnigorgia* sp. könnte ferner dafür sprechen, dass diese beiden Verbindungen in biosynthetischer Beziehung mit dem umgelagerten Pinnigorgiol A (**74**) stehen.^[68] Ob dieser Zusammenhang eine wie von Kigoshi *et al.* postulierte anionische Kaskade aus α -Ketolumlagerungen (siehe oben) ist, benötigt weiterer experimenteller Bestätigung.

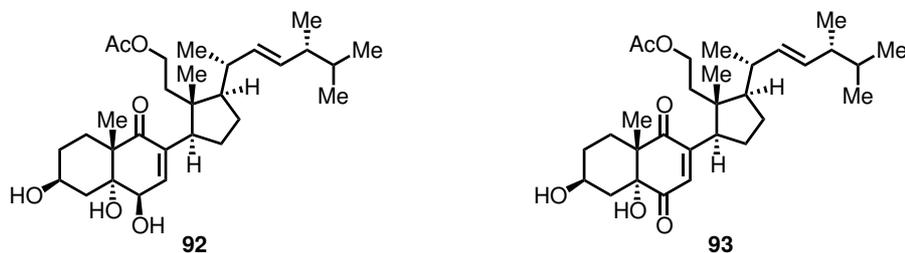
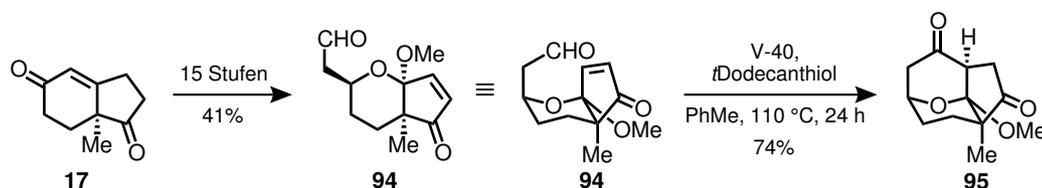


Abbildung 5. Strukturen von Pinnisterol A (**92**) und D (**93**).

3.1.3 Literaturbekannte Synthetische Studien

Zu Beginn des Projekts waren keine synthetischen Studien zu 9,11-Secosteroiden mit einem chinoiden System im B-Ring wie in *proto*-Aplysiasecosterol (**79**) oder Pinnisterol D (**93**) bekannt. Weiterhin war weder ein totalsynthetischer Zugang zu dem tricyclischen Grundgerüst von Aplysiasecosterol A (**73**) beschrieben noch experimentelle Beweise berichtet, die dessen postulierte Biosynthese unterstützten.

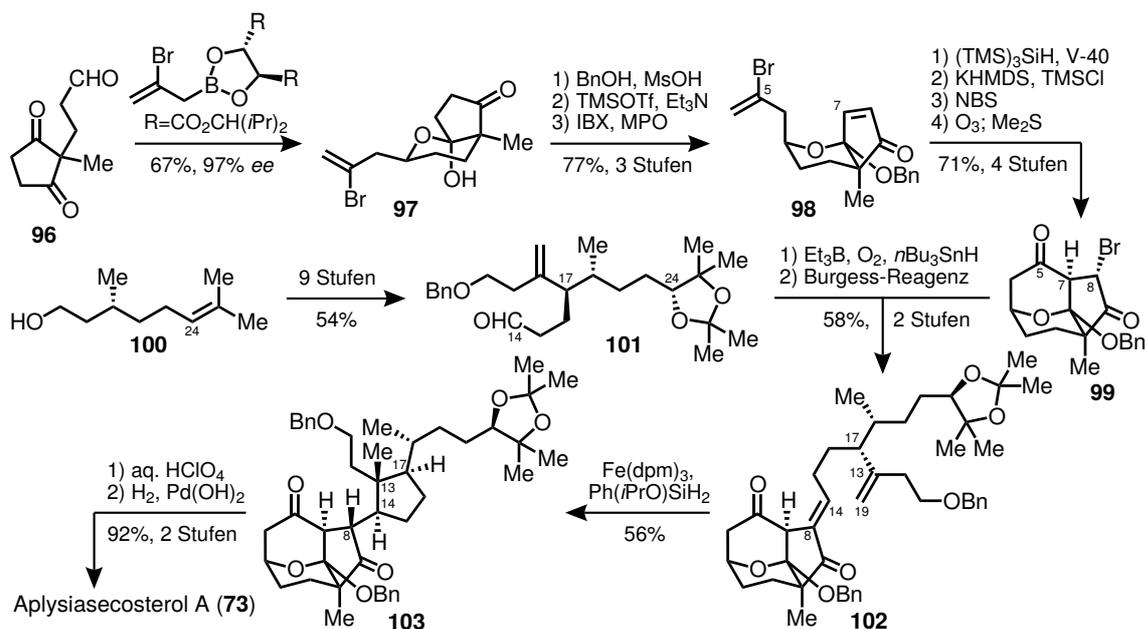
In 2017 beschrieben Kigoshi *et al.* erstmals einen totalsynthetischen Zugang zu der Käfigstruktur **95** von Aplysiasecosterol A (**73**) ausgehend vom Hajos-Parrish-Keton (**17**) in 16 Stufen (Schema 19).^[69] Der Aufbau des bicyclischen Acetals **94** gelang durch ozonolytische Spaltung der C–C-Doppelbindung, anschließende Acetalbildung, C₁-Verlängerung und Desaturierung des Cyclopentons. Eine radikalische intramolekulare Cyclisierung durch Umsetzung des erhaltenen Enonaldehyds **94** mit 1,1'-Azobis(cyclohexanecarbonitril) (V-40) als Radikalstarter und *tert*-Dodecanthiol als Wasserstoffquelle lieferte das tricyclische System **95** in 74% Ausbeute. Auch wenn nur das Methylacetal des eigentlichen Grundgerüsts von Aplysiasecosterol A (**73**) synthetisiert wurde, zeigt der Vergleich der erhobenen NMR-Daten mit denen des Naturstoffs gute Übereinstimmung. Ferner konnte die Struktur von **95** durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden, was in Kombination mit der spektroskopischen Übereinstimmung die richtige Strukturzuordnung der isolierten Naturstoffe bestärkt. Auch wenn die Autoren postulieren, **95** könne zur Synthese von Aplysiasecosterol A (**73**) dienen, scheint die vorgeschlagene Kupplung von **95** mit einem prädekorierten Cyclopentylfragment (nicht gezeigt) schon allein aufgrund der neopentylischen Position des zu verknüpfenden C14 als synthetisch schwer vorstellbar. Weiterhin bleibt unkommentiert wie der Aufbau des Cyclopentylfragments erfolgen soll oder die Überführung des Methylacetals in das gewünschte Halbacetal realisiert werden soll.



Schema 19. Totalsynthetischer Zugang zu Käfigstruktur **95** von Aplysiasecosterol A (**73**) durch Kigoshi *et al.*^[69]

Das Problem einer anspruchsvollen Fragmentkupplung umgingen Li *et al.* indem sie den fünfgliedrigen D-Ring erst auf später Stufe aufbauten, was ihnen 2018 den Abschluss der Synthese von Aplysiasecosterol A (**73**) ermöglichte.^[70] Ihr konvergenter Ansatz be-

ginnt bei dem literaturbekannten Diketoaldehyd **96**, der als Ausgangspunkt zur Synthese des tricyclischen Fragments **99** genutzt wird (Schema 20).^[71] Enantioselektive Allylierung des Aldehyds **96** gelang unter Verwendung des gezeigten Boronsäureesters, wobei der intermediäre sekundäre Alkohol in einer desymmetrisierenden Acetalbildung zu Bicyclus **97** reagierte. Die Autoren argumentieren für eine thermodynamische Bevorzugung des gezeigten Acetals **97** mit der äquatorial angeordneten Alkylgruppe. Umacetalisierung mit Benzylalkohol und zweistufige Desaturierung (IBX = 2-Iodoxybenzoesäure, MPO = 4-Methoxypyridin-*N*-oxid) lieferten Cyclopentenon **98**. Interessanterweise wählten Li *et al.* den gleichen retrosynthetischen Schnitt zum Aufbau der tricyclischen Käfigstruktur wie Kigoshi *et al.* (vgl. siehe Schema 19) und nutzten ebenfalls eine radikalische Cyclisierung, um die verbleibende C5–C7-Bindung zu knüpfen. Weitere zweistufige α -Bromierung und ozonolytische Spaltung der *exo*-Methylengruppe lieferte 1,4-Diketon **99**. Das zweite Fragment **101**, aus dem der spätere D-Ring und die Seitenkette hervorgehen, konnte in neun Stufen aus (+)-Citronellol (**100**) dargestellt werden. Hierbei wurde auf eine asymmetrische Dihydroxylierung nach Sharpless^[72] und auf Aggarwals Lithierungs-Borylierungs-Methode^[73] zum Aufbau der Stereozentren an C24 bzw. C17 zurückgegriffen. Fragmentvereinigung gelang unter Utimoto-Bedingungen und lieferte nach Dehydratisierung das α,β -ungesättigte Keton **102**.^[74] Der Aufbau des D-Rings erfolgte nun durch eine radikalische Cyclisierung von **102** unter Wasserstoffatomtransfer-Bedingungen. Erstaunlicherweise trat das gewünschte Diastereomer **103** bei allen getesteten Bedingungen als Hauptprodukt auf und konnte unter Verwendung von Eisen(III)-dipivaloylmethanat ($\text{Fe}(\text{dpm})_3$) als Katalysator in einer exzellenten Ausbeute von 56% isoliert werden. Die Synthese von

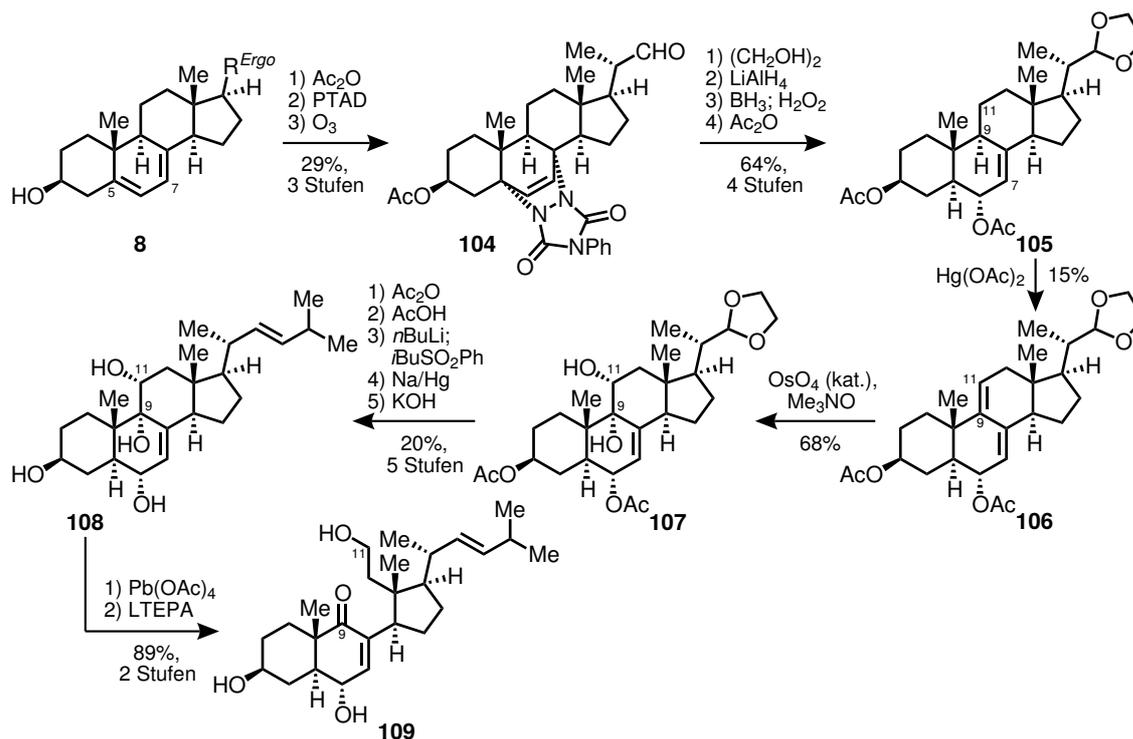


Schema 20. Totalsynthese von Aplysiasecosterol A (**73**) durch Li *et al.*^[70]

Aplysiasecosterol A (**73**) konnte durch Acetonidspaltung und hydrogenolytische Benzyletherspaltung abgeschlossen werden.

Der konvergente Ansatz von Li *et al.* führt zu einer kurzen längsten linearen Sequenz. Weiterhin hervorzuheben ist neben der desymmetrisierenden Halbacetalbildung, welche eine Verkürzung einer früheren, hier nicht besprochenen, Route um sechs Stufen ermöglichte, auch die selektive radikalische Cyclisierung zum Aufbau des D-Rings. Allerdings ist fragwürdig, ob dieser Schritt die Anwesenheit weiterer C–C-Doppelbindungen, wie beispielsweise in Seitenketten anderer Naturstoffe, tolerierte. Dies würde die Anwendung der Syntheseroute einschränken und somit nicht erlauben synthetischen Zugang zu Analoga mit weiteren C–C-Doppelbindungen oder aber Pinnigorgiol A (**74**) und D (**77**) zu erlangen.

Aufgrund der großen Anzahl an natürlich vorkommenden 9,11-Secosteroiden und der hohen Diversität ihrer biologischen Aktivitäten^[75] ist aus der Literatur Interesse zur semisynthetischen Erschließung dieser Verbindungen erkennbar.^[11] Bis auf wenige Studien^[76], die ozonolytische Spaltungen von $\Delta^{9(11)}$ -Steroiden zur Synthese von nichtnatürlichen 9,11-Secosteroidanaloga nutzen, beruhen alle anderen reportierten Synthesen auf der gleichen, mehrstufigen Sequenz zur C–C-Bindungsspaltung.^[77] Diese soll hier am Beispiel der Synthese von Gersemiasecosterol B (**109**) durch Lille *et al.* vorgestellt werden (Schema 21).^[77d] Ausgehend von Ergosterol (**8**) wurde zunächst die freie Hydroxygruppe als Acetat und das $\Delta^{5,7}$ -System durch Umsetzung mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) geschützt, um die selektive ozonolytische Spaltung der Δ^{22} -Doppelbindung zu ermöglichen. Der erhaltene Aldehyd **104** wurde als Acetal geschützt und nach reduktiver Entschützung des Diensystems erfolgte eine Hydroborierung der Δ^5 -Doppelbindung. Mit dem entsprechenden Diacetat **105** wurde nun der erste Schlüsselschritt zur C–C-Bindungsspaltung zwischen C9 und C11 durchgeführt. So gelang die Desaturierung dieser Positionen in einer Art Treibs-Reaktion durch Umsetzung mit einem Überschuss Quecksilber(II)-acetat und lieferte $\Delta^{7,9(11)}$ -Dien **106** in 15% Ausbeute.^[78] Die Dihydroxylierung der $\Delta^{9(11)}$ -Doppelbindung gelang mit katalytischen Mengen Osmium(VIII)-oxid und Trimethylamin-*N*-oxid als stöchiometrischem Oxidationsmittel und lieferte Diol **107**. Nach einer weiteren fünfstufigen Sequenz, die mehrere Schutzgruppenoperationen beinhaltete, ermöglichte eine Julia-Olefinierung die Einführung der gewünschten Seitenkette. Die oxidative C–C-Bindungsspaltung zur Synthese eines 9,11-Secosteroids erfolgte durch Umsetzung mit Blei(IV)-acetat und Gersemiasecosterol B (**109**) wurde nach Reduktion der Aldehydgruppe mit der sterisch anspruchsvollen Hydridquelle Lithium-tris[(3-ethyl-3-pentyl)oxy]aluminumhydrid (LTEPA) erhalten.



Schema 21. Synthese von Gersemiasecosterol B (**109**) durch Lille *et al.*^[77d]

Auch wenn die vorgestellte Synthese mit 16 Stufen ausgehend von Ergosterol (**8**) recht kurz ist, zeigt sie einige Schwächen auf. Die Desaturierung zur Einführung der $\Delta^{9(11)}$ -Doppelbindung verlief nur mit sehr geringer Ausbeute und es mussten überstöchiometrische Mengen einer hochtoxischen Quecksilber(II)-Verbindung eingesetzt werden. In der Literatur zeigten sich an ähnlichen Substraten oft schlechte Ausbeuten und die Isolation der gewünschten $\Delta^{7,9(11)}$ -Diene war oftmals zusätzlich erschwert durch die anspruchsvolle säulenchromatographische Trennung des Produkts vom Startmaterial.^[79] Als einzige Alternativen zur Einführung einer $\Delta^{9(11)}$ -Doppelbindung sind Reaktionen von Δ^7 -Steroiden mit Chlor oder Brom bekannt, welche jedoch keine weiteren C–C-Doppelbindungen im Startmaterial tolerierten^[80] oder die Templat-dirigierenden Halogenierungen nach Breslow *et al.*^[81] Weiterhin ist die von Lille *et al.* durchgeführte Dihydroxylierung die bislang einzig reportierte, die lediglich katalytische Mengen an Osmium(VIII)-oxid benötigt und nicht auf der Synthese eines cyclischen Osmatesters durch Umsatz mit stöchiometrischen Mengen von Osmium(VIII)-oxid und darauffolgender Reduktion beruht.^[77a,77b] Abgeschlossen wird die C9–C11-Bindungsspaltung durch eine Glycolspaltung mit ebenfalls hochtoxischem Blei(IV)-acetat.

Sowohl die allgemein bekannte hohe Reaktivität der Δ^{22} -Doppelbindung gegenüber Osmium(VIII)-oxid, als auch die von Lille *et al.* genutzte komplexe Schutzgruppenstrategie sprechen dafür, dass die vorgestellte dreistufige Sequenz zur C9–C11-Bindungsspaltung

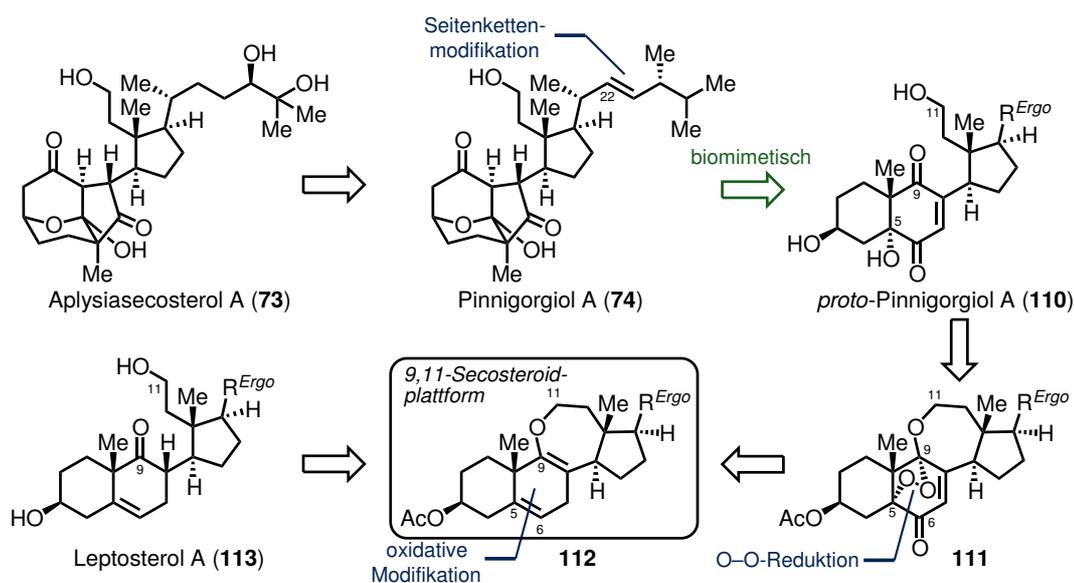
wahrscheinlich nicht ohne eine Schützung der Δ^{22} -Doppelbindung durchführbar wäre.^[44] Weiterhin ist in der Literatur ebenfalls beschrieben, dass 9,11-Epoxide zu unreaktiv für eine direkte oxidative Spaltung mit Periodsäure sind und dass in den meisten Fällen die Doppelbindung einer Seitenkette bei Ozonolysen höhere Reaktivität als eine cyclische Doppelbindung zeigt.^[44,77a]

3.2 Zielsetzung

Ziel dieses Teils der Arbeit ist es, einen neuartigen, semisynthetischen Zugang zu 9,11-Secosteroiden zu schaffen. Hierzu soll nach Möglichkeit auf die literaturbekannte Sequenz aus 9,11-Desaturierung mit Quecksilber(II)-acetat, Dihydroxylierung mit Osmium(VIII)-oxid und Glycolspaltung mit Blei(IV)-acetat verzichtet werden, um ohne die Verwendung dieser hochtoxischen Reagenzien eine nachhaltigere Synthese von 9,11-Secosteroiden zu ermöglichen. Weiterhin soll die Verwendung von Schutzgruppen vermieden werden, was vor allem im Hinblick auf eine C9–C11-Bindungsspaltung in Gegenwart weiterer C–C-Doppelbindungen die Entwicklung einer neuartigen Sequenz voraussetzt. Durch vollständige Analyse der zugrundeliegenden Reaktivität der Intermediate soll ein selektiver Zugang zu 9,11-Secosteroiden mit einem chinoiden System im B-Ring, wie in *proto-Aplysiasecosterol* (**79**), geschaffen werden. Die Möglichkeit diese Verbindungen zur biomimetischen Synthese der Käfigstruktur von *Aplysiasecosterol A* (**73**) zu nutzen, soll gemäß der von Kigoshi *et al.* postulierten biosynthetischen Vermutung untersucht werden und könnte damit erstmalig semisynthetischen Zugang zu dieser neuartigen Klasse an 9,11-Secosteroiden schaffen.

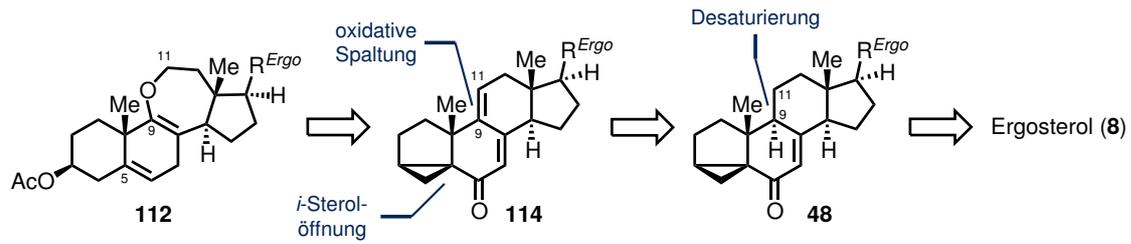
3.3 Retrosynthetische Analyse

Unter Nutzung der Δ^{22} -Doppelbindung sollte Pinnigorgiol A (**74**) durch eine Modifikation der Seitenkette in Aplysiasecosterol A (**73**) überführbar sein (Schema 22). Die Synthese der hochkomplexen Käfigstruktur dieser Naturstoffe soll biomimetisch erfolgen und liefert somit retrosynthetisch den postulierten biosynthetischen Vorläufer *proto*-Pinnigorgiol A (**110**). Das chinoide System im B-Ring von **110** kann wiederum auf 5,9-Endoperoxid **111** zurückgeführt werden, wobei die Reduktion der Peroxidbrücke in einem Schritt sowohl die tertiäre 5 α -Hydroxygruppe als auch durch Zerfall des Halbacetals die primäre 11-Hydroxy- und 9-Carbonylgruppe ergäbe. Zur Synthese von **111** könnte die in der Synthese von Strophasterol A (**27**) entdeckte Rhodium-katalysierte Oxidation eines $\Delta^{5,8}$ -Diens genutzt werden und lieferte Enolether **112** als Startmaterial. Weiterhin könnte **112** auch genutzt werden um synthetischen Zugang zu weiteren 9,11-Secosteroiden, wie beispielsweise Leptosterol A (**113**), zu erlangen und bietet sich damit als ideale Plattform zur weiteren Funktionalisierung an.^[82]



Schema 22. Retrosynthetische Analyse von Aplysiasecosterol A (**73**) und Pinnigorgiol A (**74**), sowie geplante Nutzung des Enolethers **112** als Plattform zur Synthese von 9,11-Secosteroiden.

Enolether **112** kann seinerseits auf Trienon **114** zurückgeführt werden, wobei die $\Delta^{9(11)}$ -Doppelbindung als Startpunkt einer oxidativen C–C-Bindungsspaltung genutzt werden könnte und eine *i*-Sterolöffnung die Einführung der 3 β -Acetoxygruppe garantieren würde (Schema 23). Die C–C-Bindungsspaltung in Gegenwart der Doppelbindung der Seitenkette durchzuführen, würde nicht nur erstmalig Zugang zu 9,11-Secoergostanen ermöglichen, sondern auch, durch die Möglichkeit zur Modifikation der Seitenkette, Zugang zu einer Vielzahl weiterer 9,11-Secosteroide schaffen. Als Vorläufer von **114** könnte



Schema 23. Zurückführung des Enolethers **112** auf Ergosterol (**8**).

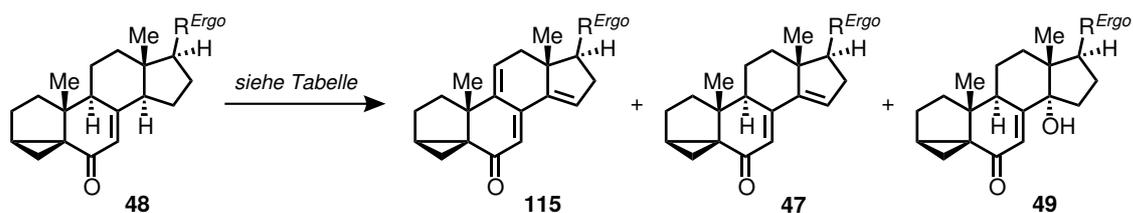
das literaturbekannte und aus Ergosterol (**8**) verfügbare *i*-Steroid **48** dienen. Eine selektive Desaturierung von **48**, wobei die Aktivierung der allylischen Positionen durch das Vorhandensein des Enonsystems genutzt werden könnte, lieferte unmittelbaren Zugang zum gewünschten $\Delta^{9(11)}$ -Steroid **114**.

3.4 Ergebnisse und Diskussion

3.4.1 9,11-Desaturierung und weitere Oxidative Modifikation

Wie in der Einleitung erwähnt, könnte eine Treibs-artige Reaktion ausgehend von Δ^7 -Steroiden die Einführung einer $\Delta^{9(11)}$ -Doppelbindung ermöglichen. Jedoch war es wünschenswert auf die Verwendung von überstöchiometrischen Mengen an Quecksilber(II)-Salzen zur Realisierung dieser Transformation zu verzichten und somit einen nachhaltigeren Zugang zu $\Delta^{9(11)}$ -Steroiden zu ermöglichen. Bei einer versuchten allylischen Transposition des γ -Hydroxyenons **49** durch Umsetzung mit Iodoxybenzoesäure wurde nicht das gewünschte 7,8-Dion (nicht gezeigt), sondern ein $\Delta^{9(11)}$ -Steroid als einziges Produkt erhalten (Ergebnis in Zusammenarbeit mit F. Noack erzielt). Hierbei erfolgte eine Desaturierung des steroidalen Gerüsts und Tetraenon **115** wurde als Hauptprodukt isoliert. Weitere Versuche zeigten dann, dass bereits die Umsetzung des Dienons **48** mit IBX in Dimethylsulfoxid (DMSO) Tetraenon **115** lieferte und so einen effizienten Zugang zu einem gewünschten $\Delta^{9(11)}$ -Steroid ermöglichen könnte. Die Desaturierung von Ketonen zu Enonen mit IBX wurde erstmals von Nicolaou *et al.* beschrieben und wurde mechanistisch durch Einelektronen-Übertragung von IBX auf eine Enolspezies erklärt.^[83] Somit ist davon auszugehen, dass unter Berücksichtigung des Vinylogieprinzips das α , β -ungesättigte Keton **48** auch unter Enolisierung und Einelektron-Übertragungsprozesse schrittweise zu dem Tetraenon **115** oxidiert wird.

Die Umsetzung des Dienons **48** mit 2.2 Äq. IBX in DMSO für 17 h bei 95 °C lieferte 32% des gewünschten Tetraenons **115**, jedoch mit 4% des Trienons **47** verunreinigt. Dieses Ergebnis wurde als Ausgangspunkt für die nachfolgende Optimierung der Reaktion genommen, deren Ergebnisse in Tabelle 4 zusammengefasst sind.^[84] Die ähnlichen Polaritäten des Startmaterials **48**, des gewünschten Tetraenons **115** und des vermutlich intermediären Trienons **47** erschwerten die Reaktionskontrolle per Dünnschichtchromatographie. So bezieht sich die angegebene Ausbeute der Reaktion auf die nach säulenchromatographischer Aufreinigung produktenthaltende Fraktion, die zumeist noch Anteile des vermuteten Intermediats **47** enthielt. Als weiteres Produkt der Reaktion ist der Allylalkohol **49** angefallen, der jedoch per Säulenchromatographie abgetrennt werden konnte. Wurde bereits im $^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts kein vollständiger Umsatz des Startmaterials **48** festgestellt, wurde auf eine Aufreinigung verzichtet und das Verhältnis der Reaktionspartner **47**, **48**, **49** und **115** reportiert.

Tabelle 4. Darstellung des Tetraenons **115** durch Desaturierung des Dienons **48** mit 2-Iodoxybenzoesäure.

#	IBX Äq.	Lösungsmittel	Additive (Äq.)	T [°C]/ t [h]	Ausbeute [%], (115/47/48/49) ^a
1	2.2	DMSO	-	95/17	32 (96:4:0:0)
2	2.5	DMSO	-	95/17	34 (97:3:0:0)
3	3.0	DMSO	-	95/17	35 (98:2:0:0)
4	3.0	EtOAc	-	80/16	n.b. (0:9:85:6)
5	3.0	DMSO/THF 2:1	-	90/16	n.b. (31:54:10:5)
6	3.0	DMSO/THF 1:9	-	90/16	n.b. (19:62:11:8)
7	3.0	DMSO/PhF 2:1	-	95/16	36 (93:7:0:0)
8	3.0	DMSO	<i>p</i> TsOH · H ₂ O (0.5)	90/3	34 (97:3:0:0)
9	3.0	DMSO/THF 2:1	<i>p</i> TsOH · H ₂ O (0.5)	90/3	35 (96:4:0:0)
10	3.0	DMSO/THF 1:9	<i>p</i> TsOH · H ₂ O (0.5)	90/3	39 (99:1:0:0)
11	3.0	DMSO/PhF 2:1	<i>p</i> TsOH · H ₂ O (0.5)	90/3	36 (98:2:0:0)
12	3.0	DMSO/THF 1:9	PPTS (0.5)	90/3	36 (89:11:0:0)
13	3.0	DMSO/THF 1:9	Pyridin (0.5)	90/87	16 (90:10:0:0)
14	3.0	DMSO/THF 1:9	NMO · H ₂ O (3.0)	90/3	n.b. (6:11:73:10)
15	3.0	DMSO/THF 1:9	(±)-CSA (0.5)	90/3	45 (97:3:0:0)
16	3.0	DMSO/THF 1:9	(±)-CSA (0.5)	90/4	48 (99:1:0:0)
17	3.0	DMSO/THF 1:9	(±)-CSA (0.5)	90/6	44 (100:0:0:0)
18	3.0^b	DMSO/THF 1:9	(±)-CSA (0.5)	90/4	52 (100:0:0:0)
19 ^c	3.0	DMSO/THF 1:9	(±)-CSA (0.5)	90/4	41 (96:4:0:0)
20	3.0	DMSO/THF 1:9	(±)-CSA (0.5), H ₂ O (10)	90/4	39 (96:3:1:0)
21 ^d	3.0	DMSO/THF 1:9	(±)-CSA (0.5)	90/4	42 (99:1:0:0)
22 ^e	3.0	DMSO/THF 1:9	(±)-CSA (0.5)	90/4	n.b. (2:10:0:88)

Alle Ansätze wurden mit 250 µmol Startmaterial in 2.5 mL des aufgeführten Lösungsmittels durchgeführt. ^a Isolierte Ausbeute und Zusammensetzung der Fraktion, die Tetraenon **115** enthielt. n.b. = nicht bestimmt, dann Zusammensetzung des Rohprodukts angegeben. Zusammensetzung bestimmt anhand der folgenden Signale im ¹H-NMR : δ [ppm] = 6.15 (**115**); 6.07 (**47**); 5.82 (**48**) und 5.97 (**49**). ^b Mit KBrO₃ hergestelltes IBX wurde verwendet. ^c Trockene Lösungsmittel wurden verwendet. ^d Entgaste Lösungsmittel wurden verwendet. ^e γ-Hydroxyenon **49** als Startmaterial eingesetzt.

Ein erster positiver Einfluss, sowohl auf die Ausbeute als auch auf die Reinheit des Produkts **115**, konnte durch den Einsatz größerer Mengen von IBX festgestellt werden (Eintrag 1–3, Tabelle 4). Die Verwendung anderer Lösungsmittel zeigte im Falle von Ethylacetat (EtOAc) und Gemischen aus Tetrahydrofuran (THF) und DMSO schlechten Umsatz (Eintrag 4–6, Tabelle 4). Nur das schon von Nicolaou *et al.* beschriebene Gemisch aus Fluorbenzol (PhF) und DMSO zeigte ähnliche Reaktivität, jedoch wurde das gewünschte Produkt in geringerer Reinheit isoliert (Eintrag 7).

Da schon beim Lagern des isolierten Tetraenons **115** erheblicher Zerfall beobachtet wurde und somit auch von Produktzersetzung während der harschen Reaktionsbedingungen (90–95 °C, 16–17 h) ausgegangen werden muss, wurde versucht, die Reaktionszeit durch die Zugabe von Additiven zu verkürzen. In der Literatur zeigte sich hier vor allem die Zugabe von *para*-Toluolsulfonsäure als beschleunigend, was mit einer stärkeren Enolisierung des Substrats begründet wurde.^[83] Dieser beschleunigende Effekt wurde ebenfalls für die Desaturierung des Dienons **48** beobachtet und es konnte bereits nach 3 h bei 90 °C unter Verwendung von 0.5 Äquivalenten *p*TsOH·H₂O in reinem DMSO, DMSO/THF (2:1 und 1:9) sowie DMSO/PhF (2:1) vollständiger Umsatz erreicht werden (Eintrag 8–11). Hierbei wurde mit dem Lösungsmittelgemisch DMSO/THF 1:9 das beste Ergebnis erzielt und Tetraenon **115** konnte mit einer Ausbeute von 39% und 99% Reinheit isoliert werden (Eintrag 10).

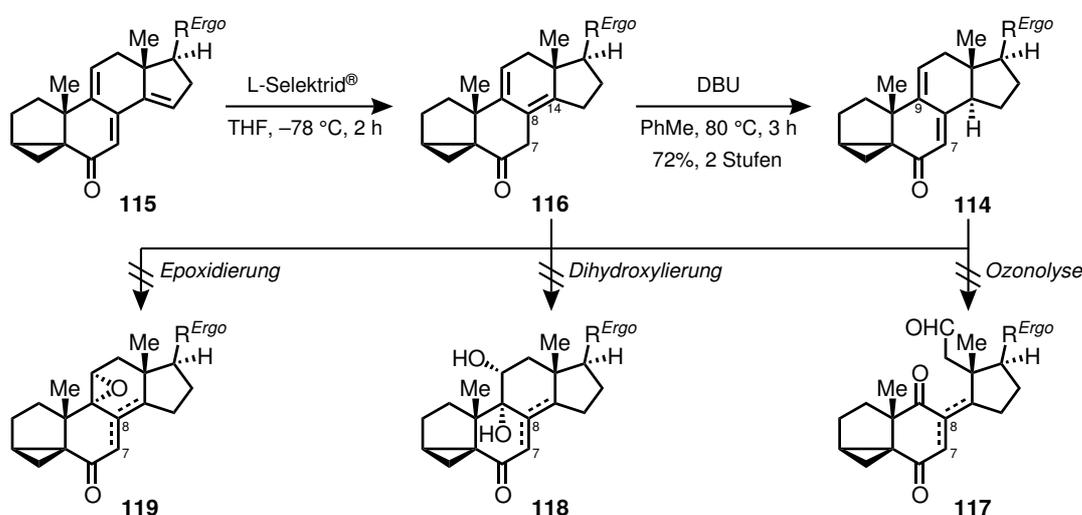
Verwendung des weniger sauren Pyridiniumsalzes von *p*TsOH (PPTS) zeigte keinen positiven Einfluss auf das Ergebnis der Reaktion (Eintrag 12). Der Zusatz von Pyridin anstelle von *p*TsOH führte erst nach sehr langer Reaktionszeit (87 h) zu vollständigem Umsatz und lieferte nur 16% Produkt in geringer Reinheit (Eintrag 13). Solche verlangsamenden Effekte, hervorgerufen durch die Zugabe von Basen, decken sich mit Beobachtungen in der Literatur.^[83] Der in der Literatur beschriebene, beschleunigende Effekt von *N*-Oxiden als Additive konnte nicht reproduziert werden und so führte der Zusatz von 3.0 Äquivalenten *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMO) zu schlechtem Umsatz (Eintrag 14).^[85] Der Einsatz von Campher-10-sulfonsäure (CSA) führte zu einer weiteren Verbesserung hinsichtlich der isolierten Ausbeute und konnte durch etwas längere Reaktionszeit (4 h anstatt 3 h) auf 48% gesteigert werden (Eintrag 15 & 16). Noch längere Reaktionszeiten (6 h) führten jedoch, vermutlich aufgrund zunehmender Zersetzung des Produkts, zu schlechteren Ausbeuten (Eintrag 17). Weitere Optimierung gelang durch Verwendung einer anderen Charge IBX (Eintrag 18). So konnten 52% des gewünschten Produkts **115** isoliert werden, wenn IBX eingesetzt wurde, das durch die klassische Synthesevorschrift mit Kaliumbromat^[86] anstelle der moderneren Vorschrift mit Oxone[®] dargestellt wurde.^[87]

In Eintrag 19 und 20 wurde der Einfluss von Wasser auf die Reaktion untersucht. Es zeigte sich, dass die Verwendung trockener Lösungsmittel, aber auch die Zugabe von 10 Äquivalenten Wasser, keinen positiven Effekt ausübte und zu schlechteren Ergebnissen bezüglich Ausbeute und Reinheit führte. Weiterhin wurde ebenfalls weniger gewünschtes Produkt isoliert, wenn entgaste Lösungsmittel eingesetzt wurden (Eintrag 21).

Da bei allen Reaktionen ebenfalls das γ -Hydroxyenon **49** (beispielsweise bis zu 24% unter den in Eintrag 18 beschriebenen Bedingungen) anfiel und dieses wie eingangs erwähnt auch in Tetraenon **115** überführt werden kann, wurde in Eintrag 22 dieses als Startmaterial eingesetzt. Es zeigte sich, dass nach 4 h Reaktionszeit unter den optimierten Bedingungen sich das gewünschte Produkt **115** nur in sehr geringen Mengen bildete. Somit liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei Allylkohol **49** eher um ein Nebenprodukt als um ein Intermediat der Reaktion handelt, dass jedoch, wahrscheinlich durch säurekatalysierte Eliminierung, zum Trienon **47** reagieren kann, welches dann weiter zu Tetraenon **115** desaturiert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Kaskade scheint jedoch wesentlich langsamer zu sein und so scheint es weiterhin, unter Berücksichtigung der Zersetzungstendenz des Produkts **115** unter den Bedingungen, als nicht förderlich die Reaktion erst nach vollständigem Umsatz des Allylkohols **49** abzubereiten.

Die in Eintrag 18, Tabelle 4 beschriebenen Bedingungen lieferten auch bei Ansätzen beginnend bei 5 g Startmaterial das gewünschte Produkt **115** in 52% Ausbeute und analytischer Reinheit.

Eine 1,6-Reduktion durch Umsetzung des Tetraenons **115** mit L-Selektrid[®] bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte das $\Delta^{8(14),9(11)}$ -Steroid **116** (Schema 24). Die säulenchromatographische Aufreini-



Schema 24. Darstellung des Trienons **114** durch 1,6-Reduktion und Doppelbindungsisomerisierung, sowie versuchte oxidative Modifikation der $\Delta^{9(11)}$ -Doppelbindung der Trienone **114** und **116**.

gung des Produkts **116** führte jedoch zu erheblichem Ausbeuteverlust und ist wahrscheinlich, wie auch schon bei der 6-Keto- Δ^8 -verbindung **60** aus Teil 2.4.2, auf eine hohe Enolisierungstendenz der 7-Position an Kieselgel zurückzuführen. Basenkatalysierte Isomerisierung der $\Delta^{8(14)}$ -Doppelbindung erfolgte durch Reaktion mit DBU in Toluol bei 80 °C und lieferte Trienon **114** in 72% Ausbeute über zwei Stufen. Das intermediäre Enolat beider Reaktionen zeigte hohe Oxidationsempfindlichkeit und reproduzierbare Ergebnisse ließen sich nur unter Verwendung entgaster Lösungsmittel erreichen.

Erste Versuche die $\Delta^{9(11)}$ -Doppelbindung von Trienon **114** oxidativ zu adressieren schlugen fehl (Schema 24). So zeigte sich sowohl beim Versuch einer direkten ozonolytischen Spaltung (O_3 , Pyridin, CH_2Cl_2), als auch einer Dihydroxylierung (OsO_4 (kat.), NMO, *t*BuOH/ H_2O) eine höhere Reaktivität der Δ^{22} -Doppelbindung der Seitenkette. Weder die Isolierung des gewünschten Diketoaldehyds Δ^7 -**117** noch des 9,11-Diols Δ^7 -**118** gelang und es konnte einzig das Fehlen der Δ^{22} -Doppelbindung per 1H -NMR festgestellt werden. Auch Versuche zur Epoxidierung der $\Delta^{9(11)}$ -Doppelbindung in Verbindung **114** waren erfolglos. Bedingungen, die auf einer nukleophilen Epoxidierung (H_2O_2 , NaOH, MeOH oder TBHP, DBU, PhMe) beruhen, führten zu keinem Umsatz des Trienons **114**. Bei Umsetzung mit *m*CPBA (Et_2O , 25 °C, 4 h) wurde Produktbildung beobachtet, jedoch ließ sich das gewünschte 9,11-Epoxid Δ^7 -**119** nicht per Säulenchromatographie von nicht umgesetztem Startmaterial abtrennen und es konnten nur 12% Ausbeute eines 1:1 Gemisches der Verbindungen isoliert werden. Variation der Reaktionsbedingungen aber auch des eingesetzten elektrophilen Epoxidierungsreagenzes (MMPP oder Dimethyldioxiran (DMDO)) führten zu noch schlechteren Ergebnissen. So ließ sich auch in diesen Versuchen einzig eine höhere Reaktivität der Δ^{22} -Doppelbindung im Vergleich zur $\Delta^{9(11)}$ -Doppelbindung per 1H -NMR feststellen.

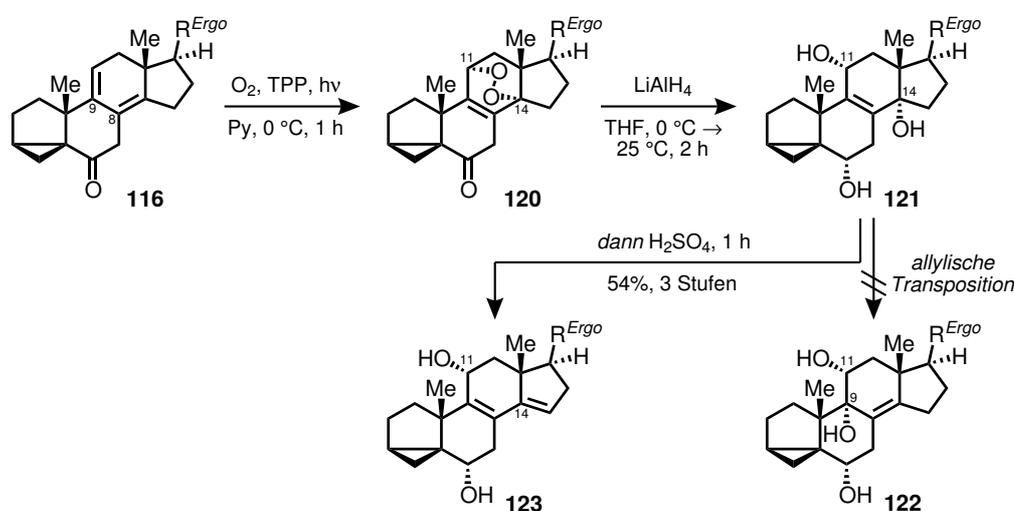
Auch bei Versuchen zur ozonolytischen Spaltung oder Dihydroxylierung des Trienons **116** zeigte sich durch das Fehlen der olefinischen Signale der Δ^{22} -Doppelbindung im 1H -NMR, dass diese erneut höhere Reaktivität besaß. Im Falle einer elektrophilen Epoxidierung (*m*CPBA, MMPP oder DMDO) konnte per 1H -NMR eine höhere Reaktivität der $\Delta^{8(14)}$ -Doppelbindung festgestellt werden und es waren einzig Produkte erkennbar, in denen das olefinische Proton an C11 noch vorhanden waren.

All diese Beobachtungen ließen den Schluss zu, dass an den gewählten Substraten **114** und **116** nicht nur der hohe sterische Anspruch der $\Delta^{9(11)}$ -Doppelbindung und das Vorhandensein der konkurrierenden Δ^{22} -Doppelbindung, eine selektive Oxidation problematisch macht, sondern diese vielmehr auch durch ungünstige elektronische Bedingungen erschwert ist. Bei Trienon **114** äußert sich dies durch eine elektronische Deaktivierung

hervorgerufen durch die Konjugation zur 6-Oxogruppe und beim $\Delta^{8(14),9(11)}$ -Steroid **116** durch eine höhere Nucleophilie der tetrasubstituierten Doppelbindung.

Ein oxidativer Ansatz, der nicht auf der Reaktivität einer einzelnen C–C-Doppelbindung, sondern auf dem Vorhandensein eines *s-cis*-Diensystems wie in Verbindung **116** beruht, ist eine [4+2]-Cycloaddition mit Singulett-Sauerstoff. So konnten Laubach *et al.* in drei Stufen ein $\Delta^{8(14),9(11)}$ -Steroid durch Transformation in das entsprechende Endoperoxid, hydrogenolytische O–O-Bindungsspaltung und säurekatalysierte, allylische Transposition des gebildeten tertiären Alkohols in ein 9,11-Diol überführen.^[88]

Die Umsetzung des $\Delta^{8(14),9(11)}$ -Steroids **116** zu Endoperoxid **120** erfolgte in Pyridin bei 0 °C unter Verwendung von katalytischen Mengen Tetraphenylporphyrin (TPP) als Photosensibilisator (Schema 25). Dabei wurde ein konstanter Strom von Sauerstoff in die Lösung geleitet und mit weißem Licht (300 W) bestrahlt. Endoperoxid **120** konnte nicht säulenchromatographisch aufgereinigt werden und auch erste Versuche zur reduktiven O–O-Bindungsspaltung (Thioharnstoff, MeOH oder H₂, Pd/C, MeOH) schlugen fehl. So wurde nach längeren Reaktionszeiten einzig die thermische Umlagerung des Endoperoxids **120** zu instabilen Diepoxiden per ¹H-NMR und nicht die Bildung des gewünschten 11,14-Diols festgestellt.^[89] Erst durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid konnte die Reduktion der O–O-Bindung erreicht werden und brachte, unter einhergehender Reduktion der 6-Ketogruppe, Triol **121** hervor. Auch diese Verbindung zeigte hohe Instabilität gegenüber Säure, sodass nicht nur die Aufreinigung per Säulenchromatographie sondern auch die gewünschte säurekatalysierte, allylische Transposition hin zu Triol **122** fehlschlugen. Bei Umsetzungen mit wässriger Salzsäure in Methanol oder Methyltrioxonium in Benzol um die Transposition hervorzurufen, konnte nur die Eliminierung der

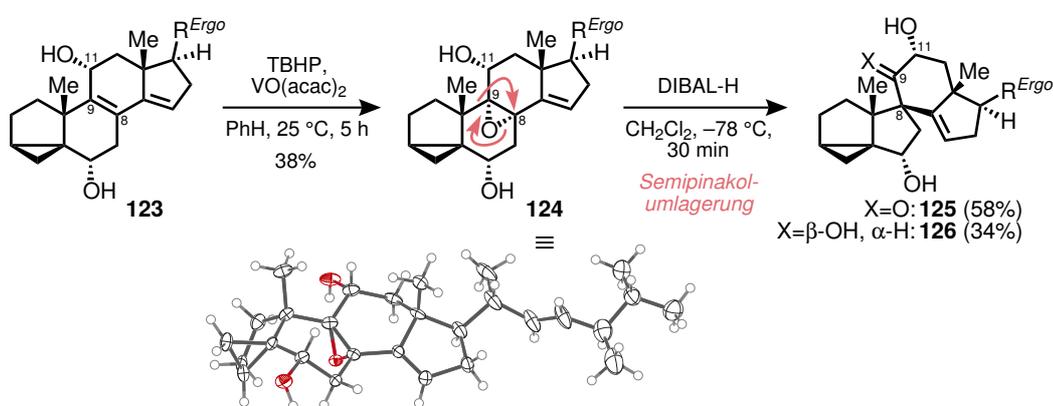


Schema 25. Einführung der 11-Hydroxygruppe durch Reaktion des $\Delta^{8(14),9(11)}$ -Diens **116** mit Singulett-Sauerstoff und weitere Reduktion mit $LiAlH_4$.

14-Hydroxygruppe hin zu Diol **123** und weitere Eliminierung der 11-Hydroxygruppe per $^1\text{H-NMR}$ beobachtet werden. Wurde die Reduktion unter Verwendung von LiAlH_4 mit wässriger Schwefelsäure aufgearbeitet konnte Allylalkohol **123** in 54% Ausbeute über drei Stufen ausgehend von Tetraen **115** isoliert werden.

Somit konnte über diese Route die erste der beiden gewünschten Hydroxygruppen an C11 eingeführt werden und könnte nach weiterer Einführung einer 9-Hydroxygruppe eine Glycolspaltung ermöglichen. Dass ein $\Delta^{8,14}$ -System zur Einführung einer Hydroxygruppe an C9 genutzt werden kann, konnte bereits für das $\Delta^{8,14}$ -Steroid **50** gezeigt werden und wurde dort durch Epoxidierung der Δ^8 -Doppelbindung erreicht (siehe Schema 8, Teil 2.4.1).

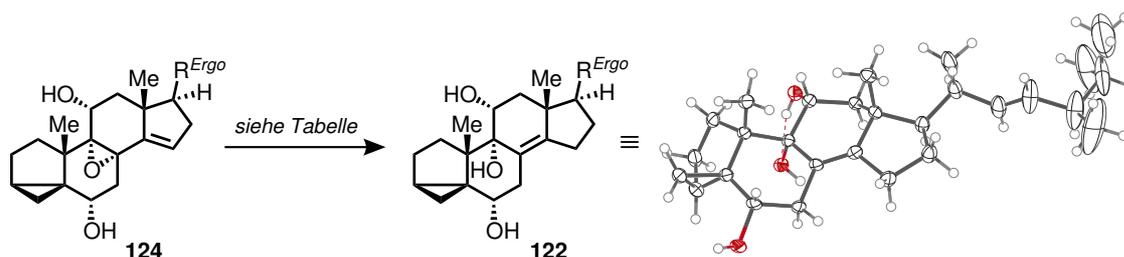
Die selektive Epoxidierung der tetrasubstituierten Doppelbindung gelang durch Nutzung der 11-Hydroxygruppe als dirigierende Gruppe. Umsetzung des Allylalkohols **123** mit Vanadylacetylacetonat (acac = Acetylacetonat) und *tert*-Butylhydroperoxid lieferte in 38% Ausbeute das Vinylepoxid **124**, dessen Struktur durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte (Schema 26). Eine versuchte reduktive $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Öffnung mit Di(*iso*-butyl)-aluminiumhydrid (DIBAL-H) als Hydridquelle lieferte nicht das gewünschte Triol **122** sondern führte unter einer Semipinakolumlagerung zu den 10(9 \rightarrow 8)-*abeo*-Steroiden **125** und **126**. Hierbei ist davon auszugehen, dass die Umlagerung zunächst α -Hydroxyketon **125** liefert, welches dann durch DIBAL-H weiter zu Triol **126** reduziert wird. Weiterhin wird vermutet, dass der Lewis-acide Charakter des DIBAL-H durch Koordination am Epoxid die beobachtete Umlagerung beschleunigt.^[90] Auch Biosynthesevorschlage verschiedener, naturlich vorkommender 10(9 \rightarrow 8)-*abeo*-Lanostanen beruhen auf der Semipinakolumlagerung von 8,9-Epoxiden.^[91]



Schema 26. Synthese und ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) des Epoxids **124**, sowie dessen Semipinakolumlagerung zu den 10(9 \rightarrow 8)-*abeo*-Steroiden **125** und **126**.

Aufgrund der hohen Instabilität des Vinylepoxids **124** wurde in allen weiteren Versuchen zur konjugierten Reduktion sowohl auf eine wässrige Aufarbeitung als auch eine Aufreinigung verzichtet und nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck das Rohprodukt direkt weiter umgesetzt. Um die beschriebene Semipinakolumlagerung von **124** zu unterdrücken, wurde ferner versucht, den Einsatz Lewis-acider Reagenzien zu vermeiden. Die gewünschte reduktive Öffnung zu Triol **122**, dessen Struktur per Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte, gelang mit in Ammoniak gelöstem Lithium und ergab 32% Ausbeute über zwei Stufe ausgehend von Allylalkohol **123** (Eintrag 1, Tabelle 5). Die Zugabe von *tert*-Butanol als Cosolvenz (Eintrag 2), sowie die Verwendung von Isopren, um überschüssiges Reagenz nach vollständigem Umsatz zu vernichten (Eintrag 3), aber auch der Einsatz von Natrium anstelle von Lithium (Eintrag 4), hatten kaum Einfluss auf das Ergebnis der Reaktion. Der in der Literatur beschriebene, positive Einfluss durch die Verwendung von Calcium anstelle von Lithi-

Tabelle 5. Konjugierte Reduktion des Vinylepoxids **124** zu Triol **122**, sowie dessen ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).



#	Reagenzien	Bedingungen	Ausbeute [%], (122 / 22,23-Dihydro- 122) ^a
1	i) Li/NH ₃ ; ii) NH ₄ Cl	THF, -78 °C, 1 h	32 (1:0)
2	i) Li/NH ₃ ; ii) NH ₄ Cl	THF/ <i>t</i> BuOH 1:1, -78 °C, 1 h	33 (1:0)
3	i) Li/NH ₃ ; ii) Isopren	THF, -78 °C, 1 h	31 (1:0)
4	i) Na/NH ₃ ; ii) NH ₄ Cl	THF, -78 °C, 1 h	30 (1:0)
5	i) Ca/NH ₃ ; ii) NH ₄ Cl	THF, -78 °C, 1 h	28 (1:0)
6	SmI ₂	THF, -78 °C → -40 °C, 1 h	34 (1:0)
7	Li(Naphthalenid)	THF, -78 °C, 4 h	28 (1:0)
8	H ₂ (Ballon), Pd/C	EtOH, 25 °C, 5 h	49 (0:1)
9	H ₂ (Ballon), Raney-Ni W2	EtOH, 45 °C, 18 h	59 (0:1)
10	H ₂ (Ballon), Raney-Ni W2	PhH/EtOH 3:1, 45 °C	56 (9:1)
11	Raney-Ni W2	PhH/EtOH 3:1, 45 °C	57 (1:0)

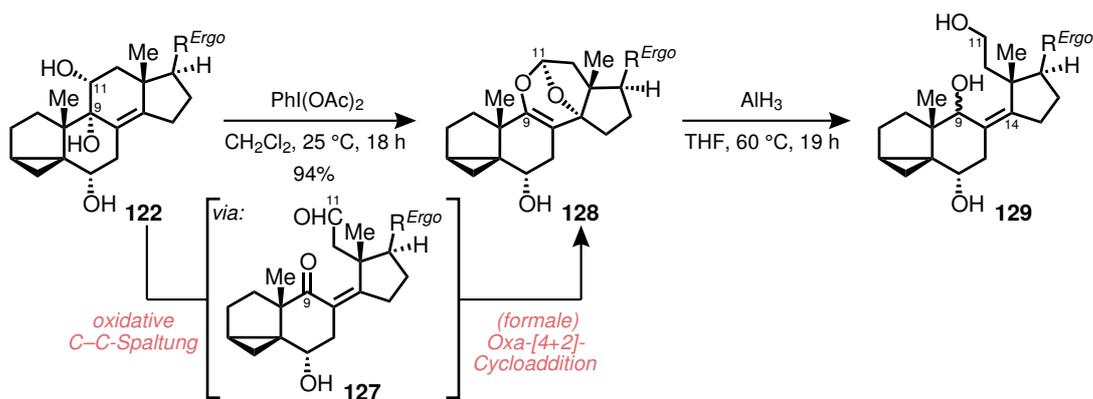
^a Isolierte Ausbeute über zwei Stufen ausgehend von Allylalkohol **123** und Produktzusammensetzung bestimmt anhand der folgenden Signale im ¹H-NMR : δ [ppm] = 4.51 (**122**); 4.47 (22,23-Dihydro-**122**).

um, konnte hier nicht beobachtet werden und lieferte nur 28% des Triols **122** (Eintrag 5).^[92] Als Nebenprodukte wurden, bei allen Versuchen mit solvatisierten Metallen, eine Vielzahl an deoxygenierten Verbindungen per ¹H-NMR beobachtet. Aufgrund der geringen Ansatzgröße, wurde mit großen Überschüssen des eingesetzten Metalls gearbeitet und so ist davon auszugehen, dass es nach erfolgter konjugierter Reduktion zu weiteren Reduktionsprozessen der Intermediären Anionen kommt. Um einen Überschuss an Reduktionsmittel zu vermeiden, wurden mit Samariumdiodid und Lithiumnaphthalenid Ein-Elektronen-Transferreagenzien eingesetzt, die eine exakt stöchiometrische Zugabe ermöglichten (Eintrag 6 & 7). Allerdings konnte auch unter diesen Bedingungen die Bildung von deoxygenierten Nebenprodukten nicht unterdrückt werden und das gewünschte Triol **122** konnte nur in 34% (mit SmI₂) und 28% (mit Li(Naphthalenid)) isoliert werden.

Alternativ zu den versuchten Ein-Elektronen-Reduktionen, könnte eine konjugierte Hydrogenolyse produktführend sein und unter Transferbedingungen auch eine einhergehende Hydrierung der Δ^{22} -Doppelbindung vermeiden. Vinylepoxid **124** zeigte sich allerdings unter den verwendeten Bedingungen (*n*Bu₃SnH, Pd(PPh₃)₄, CH₂Cl₂^[93] oder HCO₂H, Et₃N, Pd₂(dba)₃·CHCl₃, *n*Bu₃P, 1,4-Dioxan^[94]) als unreaktiv. Erst unter Verwendung von Palladium auf Aktivkohle als Katalysator und einer Wasserstoffatmosphäre konnte die konjugierte Hydrogenolyse beobachtet werden und lieferte, jedoch unter vollständiger Hydrierung der Δ^{22} -Doppelbindung, 22,23-Dihydro-**122** in 49% Ausbeute (Eintrag 8). Andere weniger aktive Katalysatoren, wie der Lindlar- und Wilkinson-Katalysator, lieferten keinen Umsatz. Geringere Reaktivität zeigte Raney-Nickel als Katalysator und führte erst nach 18 h bei 45 °C zu vollständigem Umsatz. Allerdings erfolgte auch in diesem Versuch die vollständige Hydrierung der Seitenkettendoppelbindung und 22,23-Dihydro-**122** konnte mit einer Ausbeute von 59% isoliert werden (Eintrag 9). In der Literatur sind starke Lösungsmittelleffekte bei Versuchen zur selektiven Hydrierung der Δ^5 -Doppelbindung von Ergosterol (**8**) unter Beibehalt der ungesättigten Seitenkette mit Raney-Nickel als Katalysator beschrieben.^[95] So konnte auch hier ein inhibierender Effekt unter Verwendung von Benzol als Cosolvenz festgestellt werden und ein 9:1 Gemisch aus **122**/22,23-Dihydro-**122** in 56% erhalten werden (Eintrag 10). Die Hydrierung der Seitenkette konnte dann vollständig unterdrückt werden, wenn auf die Wasserstoffatmosphäre verzichtet wurde und der Katalysator nur durch kurzes Durchleiten von Wasserstoff aktiviert wurde. Da auch die vorangegangene Epoxidierung in Benzol durchgeführt wurde, ermöglichte dies die Einführung der 9-Hydroxygruppe als Eintopfreaktion durchzuführen und lieferte 57% des Triols **122** über zwei Stufen ausgehend von Allylalkohol **123** (Eintrag 11).

3.4.2 Oxidative C–C-Bindungsspaltung und Synthese von Leptosterol A

Die Einführung der 9- und 11-Hydroxygruppen sollte nun die oxidative C–C-Bindungsspaltung ermöglichen und erster Umsatz von **122** konnte mit Blei(IV)-acetat erzielt werden. Das gleiche Produkt dieses Experiments konnte auch mit Diacetoxyiodbenzol in 94% Ausbeute erhalten werden und wurde als Oxepanacetal **128** identifiziert (Schema 27).^[96] So lässt sich die Bildung von **128** durch eine Oxa-[4+2]-Cycloaddition des intermediären Ketoaldehyds **127** erklären. Auch ein Mechanismus über eine Kaskade aus Hydratisierung, Oxa-Michael-Addition und abschließender Acetalbildung ist vorstellbar.

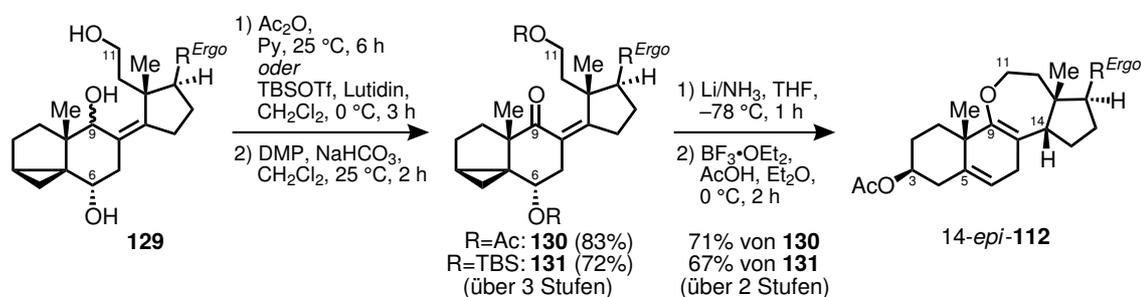


Schema 27. Darstellung des Oxepanacetals **128** und Reduktion zu Triol **129**.

Zur Synthese des, in der retrosynthetischen Analyse vorgestellten, Enolethers **112** müsste eine reduktive Spaltung der C14–O-Bindung in **128** vorgenommen werden. Die Realisierung dieser Reduktion wäre durch ein intermediäres 14-Carbokation oder eine Allylpalladiumspezies, die sich durch oxidative Addition in die C14–O-Bindung in Anlehnung an Tsuji-Trost-Chemie bilden könnte, denkbar. Zwar ist die Bildung ähnlicher Oxepanacetale und deren oxidative Modifikation hinreichend von Arseniyadis *et al.* untersucht worden, jedoch sind keine Methoden zur reduktiven Öffnung dieses Strukturmotivs bekannt.^[97] So zeigte sich **128** unter einer Vielzahl von reduktiven Bedingungen (NaBH(OAc)_3 , AcOH; LiAlH_4 , THF; Li/NH_3 , THF; Zn, AcOH; $\text{NH}_4 \cdot \text{HCO}_2$, $\text{Pd(PPh}_3)_4$, THF oder H_2 (Ballon), Pd/C, AcOH) als unreaktiv und erst durch Zugabe von Aluminium(III)-chlorid zu einem Ansatz mit Lithiumaluminiumhydrid konnte Umsatz beobachtet werden. Die Vermutung, dass sich in diesem Experiment das reaktivere Alan gebildet und dieses eine Reduktion hervorgerufen hat, konnte durch Umsetzung von **128** mit frisch dargestelltem Alan bestätigt werden und lieferte Triol **129** (Schema 27).

Zwar konnte somit das Oxepanacetalmotiv reduktiv geöffnet werden, jedoch sind weiterhin Redoxmanipulationen an C9 und C14 von **129** notwendig. Aufgrund der hohen Instabilität des Allylalkohols **129**, wurde auf eine säulenchromatographische Auftrenni-

gung verzichtet. Die selektive Schützung der primären 11- und sekundären 6-Hydroxygruppe gelang in Form von Acetaten und *tert*-Butyldimethylsilylether und lieferte nach Oxidation mit dem Dess-Martin-Periodinan (DMP) der verbleibenden 9-Hydroxygruppe die Enone **130** in 83% bzw. **131** in 72% jeweils über drei Stufen (Schema 28).



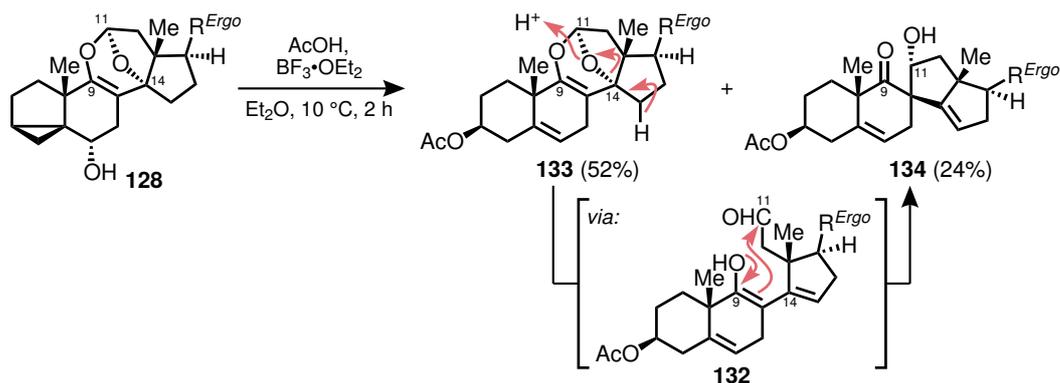
Schema 28. Darstellung des Enolethers 14-*epi*-**112** ausgehend von Triol **129**.

Reduktion des Enons gelang mit in Ammoniak gelöstem Lithium und weitere *i*-Sterolöffnung und Enoletherbildung wurde mit Essigsäure und Bortrifluoriddiethyletherat durchgeführt und ergab 14-*epi*-**112** in 71% über zwei Stufen ausgehend von Diacetat **130**. Spektroskopischer Vergleich des erhaltenen Produkts 14-*epi*-**112** zeigte deutliche Abweichung zu literaturbekanntem 9,11-Enolethern.^[82,98] Aufgrund der hohen Abweichungen im ¹H-NMR der Positionen rund um C14 wurde davon ausgegangen, dass es sich um eine 14 β -konfigurierte Verbindung handeln muss. Weiterhin lässt auch die starke Tieffeldverschiebung der 18-Methylgruppe ($\delta_{\text{H}} = 1.00$ ppm) nach der Methode von Zürcher auf eine 14 β -Konfiguration schließen.^[47] Sowohl die Variation des eingesetzten Metalls (Na, K oder Ca) zur Reduktion oder der verwendeten Bedingungen zum Abbrechen der Reaktion (NH_4Cl oder Isopren) als auch die Verwendung des TBS-geschützten Enons **131** anstelle von **130** als Startmaterial hatte keinen Einfluss auf die Diastereoselektivität der Reaktion. In allen Versuchen wurde ausschließlich der ungewünschte 14 β -konfigurierte Enolether 14-*epi*-**112** isoliert und es konnten keine Anzeichen für die Bildung des gewünschten 14 α -konfigurierten Produkts gefunden werden.

Diese Befunde zeigen ein konzeptionelles Problem auf. So ist die Einstellung der C14-Konfiguration an einem offenkettigen System wie **130** oder **131** schwer vorherzusagen und es kann sich nicht mehr auf die an steroidalen Systemen vorherrschende und zur Synthese von **112** benötigte α -Selektivität verlassen werden.

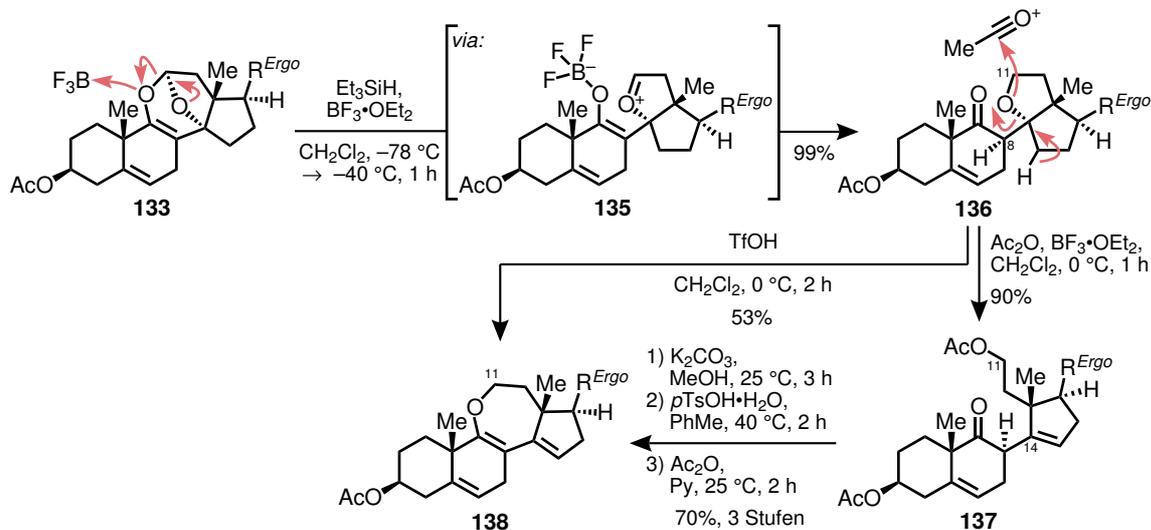
Um weitere reduktive Bedingungen zur Öffnung des Oxepanacetalmotivs unter saurer Reaktionsführung zu testen, wurde zunächst die Öffnung des säurelabilen *i*-Sterols von **128** vorgenommen (Schema 29). Durch Behandlung von **128** mit Essigsäure und Bortrifluoriddiethyletherat bei 10 °C konnten nur 52% des gewünschten Produkts **133**

erhalten werden. Als Nebenprodukt wurde das 11(9→8)-*abeo*-Steroid **134** isoliert, dessen Konfiguration von C11 durch NOE-Experimente ($11\text{-H}_\beta \leftrightarrow 18\text{-H}$) bestimmt werden konnte. Es ist von einer Protonierung des Produkts **133** auszugehen, die unter β -Eliminierung eines 15-Protons zur Ausbildung der Δ^{14} -Doppelbindung führt. Das intermediäre Halb-acetal würde zu Enolaldehyd **132** zerfallen, der dann durch eine intramolekulare Aldoladdition zu β -Hydroxyketon **134** reagiert. So zeigt die Bildung dieses Nebenprodukts bereits eine vorhandene Reaktivität des Oxepanacetalmotivs gegenüber Säuren auf.



Schema 29. *i*-Steroidöffnung von Oxepanacetal **128** und Bildung des β -Hydroxyketons **134**.

Die Behandlung von Oxepanacetal **133** mit Bortrifluoriddiethyletherat und Triethylsilan führte nicht zur gewünschten Bildung eines tertiären, allylischen 14-Carbokations und dessen Reduktion, sondern einzig zur Isolation des Tetrahydrofurans **136** in 99% Ausbeute (Schema 30). In diesem Fall fragmentiert das Acetal nicht unter Ausbildung einer Δ^{14} -Doppelbindung, sondern liefert wahrscheinlich intermediär Oxocarbeniumion **135**, das nach Reduktion mit Triethylsilan als Hydridquelle und Protonierung **136** er-



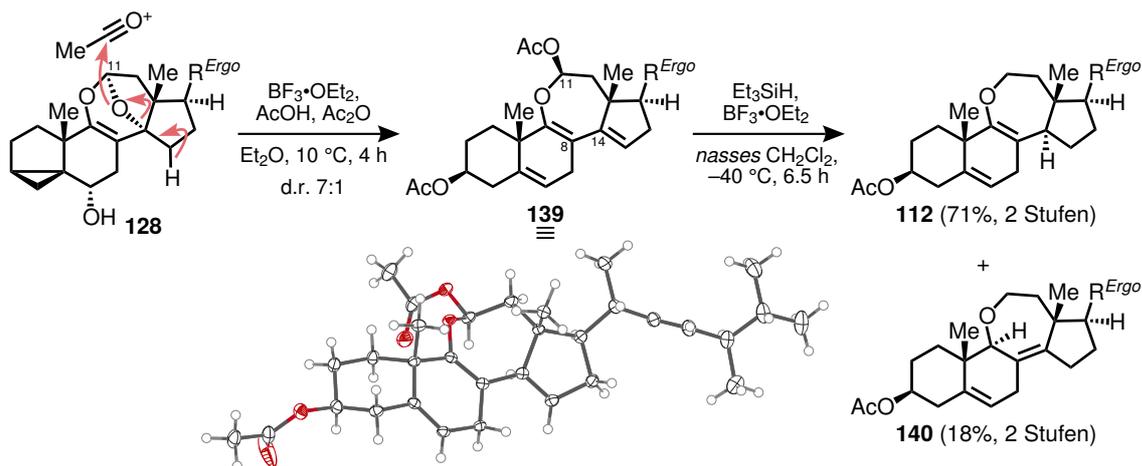
Schema 30. Reduktive Öffnung des Oxepanacetals **133** zu Tetrahydrofuran **136**, weitere Öffnung zu Diacetat **137** und Darstellung des vinylogenen Enolethers **138**.

gibt. Die Stereokonfiguration von C8 des Produkts **136** konnte durch NOE-Experimente ($8\text{-H}_\alpha \leftrightarrow 7\text{-H}_\alpha$; $7\text{-H}_\beta \leftrightarrow 19\text{-H}$) bestimmt werden. Eine Öffnung des Tetrahydrofurans **136** konnte mit Essigsäureanhydrid und Bortrifluoriddiethyletherat hervorgerufen werden und lieferte Diacetat **137** in 90% Ausbeute (Schema 30). Es ist davon auszugehen, dass hierbei ein aus der Reaktion von Essigsäureanhydrid mit der starken Lewis-Säure Bortrifluoriddiethyletherat entstehendes Acyliumion zunächst eine O-Acylierung durchführt.^[99] Anschließende Fragmentierung des intermediären Oxoniumions durch β -Eliminierung würde die Ausbildung der primären Acetoxygruppe und der Δ^{14} -Doppelbindung und somit die Bildung von **137** erklären.

Durch Verseifung mit Kaliumcarbonat in Methanol, intramolekulare Enoletherbildung durch leichtes Erwärmen mit *para*-Toluolsulfonsäure und abschließende Acetat-schützung konnte Diacetat **137** in den vinylogen Enolether **138** überführt werden und lieferte diesen in 70% Ausbeute über drei Stufen. Die Darstellung von **138** konnte, bezogen auf die Anzahl der benötigten Stufen, weiter verbessert werden. So liefert die Behandlung des Tetrahydrofurans **136** mit Trifluormethansulfonsäure direkt das gewünschte Produkt **138** in 52% Ausbeute. Zwar konnten in ersten Versuchen zur Hydrierung der Δ^{14} -Doppelbindung von **138** mit Raney-Nickel gute Regio- und Diastereoselektivitäten erreicht werden, jedoch wurde eine weitere Optimierung der Syntheseroute zum vinylogen Enolether **138** angestrebt.

Bei genauerer Analyse der verwendeten Syntheseroute (Schema 29 und Schema 30) von **138** ausgehend von Oxepanacetal **128** wird deutlich, dass in drei konsekutiven Schritten (*i*-Sterolöffnung, Acetalreduktion und Etherspaltung) stark saure Bedingungen verwendet werden. Eine mögliche Optimierung könnte hier ansetzen und durch eine Vereinigung mehrerer Reaktionsschritte in einer Syntheseoperation erreicht werden.

Tatsächlich konnte die in Schema 30 gezeigte Etherspaltung mit Essigsäureanhydrid und Bortrifluoriddiethyletherat auch direkt an Oxepanacetal **128** durchgeführt werden, wobei Zusatz von Essigsäure auch die *i*-Sterolöffnung garantierte (Schema 31). Anstelle der Ausbildung einer primären Acetoxygruppe (wie in Schema 30) wurde nun das Lactolacetat **139** (d.r. 7:1) erhalten, dessen Struktur per Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte. Die 11-Acetoxygruppe war auch in Lösung (CDCl_3 , 300 K) vorwiegend β -konfiguriert was durch NOE-Experimente ($11\text{-H}_\alpha \leftrightarrow 12\text{-H}_\alpha$; $12\text{-H}_\beta \leftrightarrow 18\text{-H}$) bestätigt wurde. Durch säurekatalysierte Oxocarbeniumionbildung und anschließender Reduktion mit einer Hydridquelle könnte nun Lactolacetat **139** als Vorläufer zum vinylogen Enolether **138** dienen. In einem ersten Versuch mit Triethylsilan und Bortrifluoriddiethyletherat wurde jedoch nicht nur die Reduktion des Acetals, sondern auch die Reduktion des $\Delta^{8,14}$ -



Schema 31. Öffnung des *i*-Steroids und Oxepanacetals zu Lactolacetat **139**, dessen ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und weitere Reduktion zu Enolether **112**.

Systems beobachtet. So wurde die Reaktivität des vinylogenen Enolethers unterschätzt und es musste aufgrund der geringen Ansatzgröße und der mehrfachen Kontrolle des Reaktionsfortschritts Wasser in das Reaktionsgefäß gelangt sein, das dann zur Bildung eines vinylogenen Oxocarbeniumions (nicht gezeigt) führte, welches mit Triethylsilan reduziert wurde. Bei niedrigen Temperaturen (-40°C) konnte die Regioselektivität gut kontrolliert werden, sodass der gewünschte Enolether **112** als Hauptprodukt entstand. Die Verwendung von Brønsted-Säuren ($\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$, $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$ oder $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$) unter wasserfreien Bedingungen führte zu keiner Verbesserung und die besten Ergebnissen wurden mit Bortrifluorid-diethyletherat in mit Wasser gesättigtem Dichlormethan erhalten. Die säulenchromatographische Trennung der Regioisomere **112** und **140** war problemlos möglich und lieferte **112** mit 71% und das Regioisomer **140** mit 18% Ausbeute über zwei Stufen.

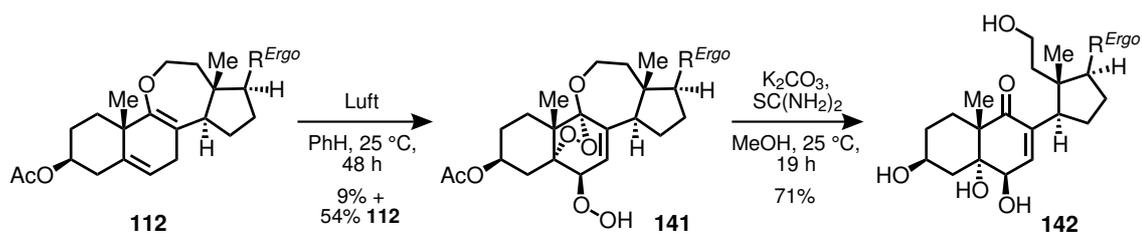
Die Verwendung von **112** als Plattform zur Synthese verschiedener 9,11-Secosteroide konnte durch eine zweistufige Synthese von Leptosterol A (**113**) gezeigt werden (Schema 32). Öffnung des Enolethers **112** mit Essigsäure zum primären Acetat und anschließende Verseifung beider Acetoxygruppen mit Kaliumcarbonat in Methanol lieferte Leptosterol A (**113**) in 61% Ausbeute über zwei Stufen. Alle spektroskopischen Daten des synthetisierten Naturstoffs stimmen mit denen der Literatur überein (ein tabellarischer Vergleich der NMR-Daten ist im experimentellen Teil auf Seite 118 reportiert).^[82]



Schema 32. Synthese von Leptosterol A (**113**).

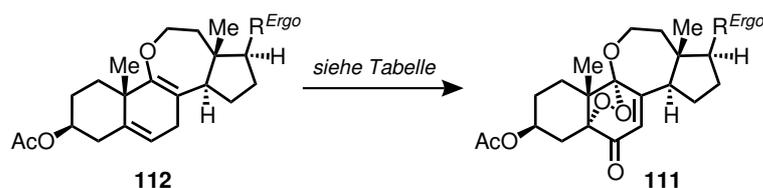
3.4.3 Oxidative Modifikation des B-Rings und Synthesen von Ganoderin A und Pinnisterol D

Mit dem gewünschten $\Delta^{5,8}$ -System in der Hand sollte nun, wie in der retrosynthetischen Analyse (Teil 3.3) vorgestellt, die weitere oxidative Modifikation des B-Rings vorgenommen werden. Enolether **112** zeigte schon beim Lagern eine hohe oxidative Instabilität und schon nach kurzer Zeit konnten per Massenspektrometrie eine Vielzahl an höher oxidierten Verbindungen nachgewiesen werden. Die säulenchromatographische Aufreinigung der verschiedenen Zerfallsprodukte gelang nicht vollständig und nur Hydroperoxid **141** konnte mit ausreichender Reinheit isoliert werden (Schema 33). In der Literatur konnten ebenfalls bei Autoxidationsversuchen an 7-Dehydrocholesterol 5,9-Endoperoxide nachgewiesen werden und ein Mechanismus, der über ein initiales Pentadienylradikal im B-Ring verläuft, wurde postuliert.^[60] Auch wenn es sich bei Hydroperoxid **141** mit 9% Ausbeute (mit 54% zurückgewonnenem Startmaterial) um das Hauptzerfallsprodukt handelte, zeigt die geringe Ausbeute wie unselektiv die Autoxidation von **112** verläuft. Die Behandlung des Hydroperoxids **141** mit Thioharnstoff, zur Reduktion des Hydroperoxids und Endoperoxids, und Kaliumcarbonat in Methanol, zur Verseifung des Acetats, ermöglichte die Synthese von Ganoderin A (**142**) mit einer Ausbeute von 71%. Alle spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein (ein tabellarischer Vergleich der NMR-Daten ist im experimentellen Teil auf Seite 121 reportiert), wodurch auch indirekt eine Bestätigung der Struktur des Hydroperoxids **141** erlangt wurde.^[100]



Schema 33. Autoxidation des Enolethers **112** und Synthese von Ganoderin A (**142**).

Durch Umsetzung des $\Delta^{5,8}$ -Steroids **112** unter den, für das *abeo*-Steroid **45** (Schema 13, Teil 2.4.3) etablierten, Bedingungen (Rh₂(cap)₄, TBHP, (CH₂Cl)₂) konnte die Bildung der entsprechenden 6-*tert*-Butylperoxy- und 6-Keto-5,9-endoperoxid per ¹H-NMR beobachtet werden. Die Durchführung der Reaktion unter einer Sauerstoffatmosphäre zeigte höhere Selektivität hinsichtlich der gewünschten 6-Ketoverbindung und lieferte **111** in 12% Ausbeute (Eintrag 1, Tabelle 6). Dieses Ergebnis wurde als Ausgangspunkt für die anschließende Optimierung der Reaktion verwendet, deren Ergebnisse in Tabelle 6 zusammengefasst sind. Zunächst wurde der Einfluss des verwendeten Lösungsmittels

Tabelle 6. Darstellung des Endoperoxids **111** durch Oxidation des $\Delta^{5,8}$ -Steroids **112**.

#	Katalysator (1 mol%)	Oxidationsmittel (5 Äq.)	Lösungs- mittel	Additiv (0.5 Äq.)	Ausbeute [%] ^a
1	Rh ₂ (cap) ₄ · 2 MeCN	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	(CH ₂ Cl) ₂	-	12
2	Rh ₂ (cap) ₄ · 2 MeCN	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	MTBE	-	19
3	Rh ₂ (cap) ₄ · 2 MeCN	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	CyH	-	23
4	Rh ₂ (cap) ₄ · 2 MeCN	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	PhH	-	24
5	Rh ₂ (cap) ₄ · 2 MeCN	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	Py	-	10
6	Rh ₂ (cap) ₄	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	PhH	-	12
7	Rh₂(esp)₂	TBHP, 70% w/w in H₂O	PhH	-	27^b
8	Rh ₂ (OAc) ₄	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	PhH	-	10
9	Co(acac) ₂ ^c	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	PhH	-	23
10	Fe(acac) ₃ ^c	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	PhH	-	18
11	Pd(OH) ₂ /C ^c	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	PhH	-	15
12	RuCl ₃ · H ₂ O	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	PhH	-	16
13	Rh ₂ (esp) ₂	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	PhH	K ₂ CO ₃	7
14	Rh ₂ (esp) ₂	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	PhH	Cs ₂ CO ₃	23
15	Rh ₂ (esp) ₂	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	PhH	NaHCO ₃	6
16	Rh ₂ (esp) ₂	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	PhH	K ₃ PO ₄	24
17	Rh ₂ (esp) ₂	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	PhH	NaOAc	26
18	Rh ₂ (esp) ₂	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	PhH	KOAc	25
19	Rh ₂ (esp) ₂	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	PhH	NH ₄ OAc	22
20	Rh ₂ (esp) ₂	TBHP, 5.5 M in Dec.	PhH	-	26
21	Rh ₂ (esp) ₂	CHP, 70% w/w in H ₂ O	PhH	-	25
22 ^d	Rh ₂ (esp) ₂	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	PhH	-	32
23 ^e	Rh ₂ (esp) ₂	TBHP, 70% w/w in H ₂ O	PhH	-	41

Alle Ansätze wurden mit 10.0 μ mol Startmaterial in 0.5 mL des aufgeführten Lösungsmittel bei 25 °C für 4 h durchgeführt. ^a ¹H-NMR -Ausbeute mit Mesitylen als internem Standard. ^b 26% isolierte Ausbeute auf einem 80.0 μ mol Ansatz. ^c 10 mol% des Katalysators verwendet. ^d 22,23-Dihydro-**112** als Startmaterial eingesetzt, 22,23-Dihydro-**111** als Produkt erhalten. ^e 14-*epi*-**112** als Startmaterial eingesetzt, 14-*epi*-**111** als Produkt erhalten.

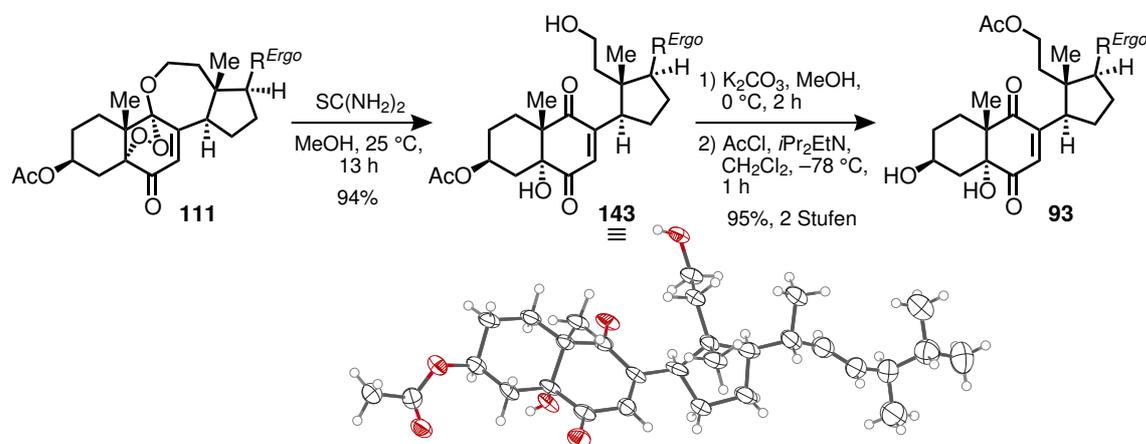
((CH₂Cl)₂, Methyl-*tert*-butylether (MTBE), Cyclohexan (CyH), Benzol und Pyridin) auf das Ergebnis der Reaktion untersucht (Eintrag 1–5). Es zeigte sich, dass höhere Ausbeuten in unpolaren Lösungsmitteln, wie Cyclohexan (23% Ausbeute) und Benzol (24% Ausbeute), erzielt werden konnten. In diesen Versuchen wurde eine Stammlösung des Katalysators Rh₂(cap)₄ in Acetonitril verwendet, welches durch Koordination an die Metallzentren des Katalysators einen Einfluss auf dessen Aktivität haben kann.^[101] Dies zeigte sich deutlich beim Verzicht auf Acetonitril und so konnte nur eine Ausbeute von 12% in reinem Benzol erzielt werden (Eintrag 6).

Als nächster Parameter wurde der Einfluss des verwendeten Katalysators untersucht (Eintrag 7–12). Unter Verwendung von Bis[rhodium($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetramethyl-1,3-benzoldipropionsäure)] (Rh₂(esp)₂) wurde eine Ausbeute von 27% erreicht (Eintrag 7), wohingegen Rhodium(II)-acetat lediglich eine Ausbeute von 10% ergab (Eintrag 8). Interessanterweise gelang die gewünschte Oxidation auch unter Verwendung völlig anderer Katalysatorsysteme und der Einsatz von Cobalt(II)-acetylacetonat oder Eisen(III)-acetylacetonat ergab 23% bzw. 18% Ausbeute (Eintrag 9 & 10). Mit Pearlmans-Katalysator (Pd(OH)₂/C)^[56] und Ruthenium(III)-chlorid^[55] wurden weiterhin zwei Katalysatoren untersucht, die in der Literatur oft zur allylischen Oxidationen genutzt werden. Diese erbrachten jedoch nur eine Ausbeute von 15% bzw. 16% (Eintrag 11 & 12).

In der Literatur zeigt die Zugabe von basischen Additiven bei Rhodium-katalysierten Oxidationen oftmals positiven Einfluss auf die Ausbeute der Reaktion.^[102] Dies konnte für die gewünschte Transformation jedoch nicht beobachtet werden und es wurden durchweg schlechtere Ausbeuten bei Zugabe von basischen Additiven erhalten (Eintrag 13–19). So brach der Umsatz durch den Zusatz von Kaliumcarbonat (Eintrag 13) und Natriumhydrogencarbonat (Eintrag 15) völlig ein, wobei Caesiumcarbonat, Kaliumphosphat und Natriumacetat (Eintrag 14, 16 & 17) kaum Einfluss auf die Ausbeute zu haben schienen. Der Vergleich der durch Zusatz von Kalium- und Caesiumcarbonat erhaltenen Ausbeuten ließ auf einen hohen Einfluss des kationischen Gegenions auf die Reaktivität schließen. Dieser mögliche Effekt wurde für verschiedene Acetate näher untersucht, da zumindest Natriumacetat mit 26% eine vergleichbare Ausbeute zum Experiment ohne Additiv lieferte. Die Ausbeute konnte allerdings auch unter Verwendung von Kalium- bzw. Ammoniumacetat nicht erhöht werden (Eintrag 18 & 19). Der Einfluss des verwendeten stöchiometrischen Oxidationsmittels ist in Eintrag 20 und 21 beschrieben. Unter wasserfreien Bedingungen durch Verwendung einer *tert*-Butylhydroperoxid-Lösung in Decan ergab sich eine Ausbeute von 26% und der Einsatz von Cumolhydroperoxid (CHP) ergab 25% Ausbeute.

So konnte zumindest, durch die hier beschriebene Optimierung, die Ausbeute von anfänglich 12% auf immerhin 27% durch Verwendung von $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ anstelle von $\text{Rh}_2(\text{cap})_4 \cdot 2 \text{MeCN}$ als Katalysator und Benzol anstelle von Dichlorethan als Lösungsmittel verbessert werden und ergab auch bei größeren Ansätzen eine isolierte Ausbeute von 26% (Eintrag 7). Mit diesen Bedingungen wurde nun weiterhin der Einfluss des eingesetzten Substrats untersucht. Es wurde davon ausgegangen, dass das Vorhandensein der weiteren C–C-Doppelbindung der Seitenkette und damit weiterer oxidierbarer, allylischer Positionen einen negativen Einfluss auf die Ausbeute der Oxidation hat. Dies konnte durch Verwendung von 22,23-Dihydro-**112** (dargestellt ausgehend von Triol 22,23-Dihydro-**122** über die in Teil 3.4.2 beschriebene Synthese, siehe Experimenteller Teil) gezeigt werden und ergab 32% Ausbeute von 22,23-Dihydro-**111** (Eintrag 22). Noch größeren Einfluss schien die Konfiguration der 14-Position zu haben, da unter Einsatz des 14 β -konfigurierten Enolethers 14-*epi*-**112** sogar 41% Ausbeute von 14-*epi*-**111** erzielt werden konnten (Eintrag 23). Da diese Position in unmittelbarer Nachbarschaft zur durchzuführenden B-Ring-Oxidation ist, scheint dessen Konfiguration die Reaktivität zu beeinflussen. So ist denkbar, dass eine Abstraktion des Wasserstoffatoms an C14 abhängig von dessen Konfiguration mit unterschiedlicher Geschwindigkeit von statten geht. Dies würde unmittelbaren Einfluss auf die Kinetik von ungewünschten Nebenreaktionen haben und könnte somit einen Einfluss auf die Produktverteilung erklären.

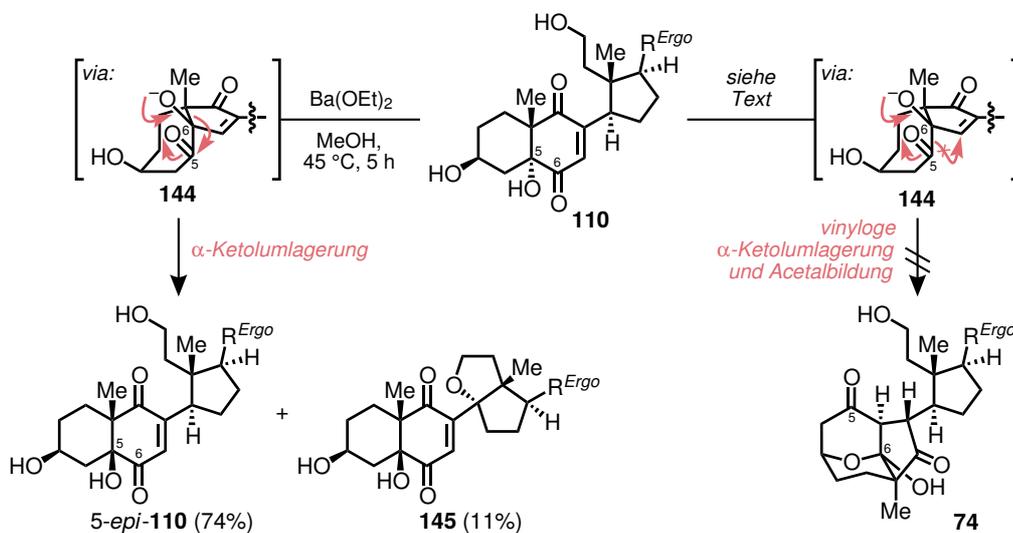
Die Reduktion der O–O-Bindung des Endoperoxids **111** gelang mit Thioharnstoff in Methanol und lieferte unter Zerfall des 9-Acetals das gewünschte Diketon **143** in 94% Ausbeute (Schema 34). Die Struktur konnte per Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden, deren Darstellung ebenfalls in Schema 34 gezeigt ist. Weitere Verseifung der 3-Acetoxygruppe mit Kaliumcarbonat in Methanol lieferte *proto*-Pinnigorgiol A (**110**)



Schema 34. Darstellung des Diketons **143**, dessen ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und Synthese von Pinnisterol D (**93**).

mit einer Ausbeute von 96%. Selektive Acetylierung des primären Alkohols erfolgte mit Acetylchlorid und Di-*iso*-propylethylamin als Base bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und ermöglichte die Synthese von Pinnisterol D (**93**) in 99% Ausbeute.^[103] Alle spektroskopischen Daten von **93** stimmen mit denen der Literatur überein (ein tabellarischer Vergleich der NMR-Daten ist im experimentellen Teil auf Seite 127 reportiert).^[67]

Mit ausreichender Menge von *proto*-Pinnigorgiol A (**110**) in der Hand, wurden nun Bedingungen zur biomimetischen Bildung von Pinnigorgiol A **74** getestet (Schema 35). Nach Paquette *et al.* können α -Ketolumlagerungen unter basischen, aber auch sauren Bedingungen hervorgerufen werden.^[104] In ersten Versuchen mit Kaliumhydroxid konnte per $^1\text{H-NMR}$ die Epimerisierung der 5-Position beobachtet werden. Wie in der Einleitung (Teil 3.1.2) vorgestellt, durchläuft diese Epimerisierung die gleichen Intermediate, wie beispielsweise **144**, aus denen auch die gewünschte Käfigstruktur hervorgehen sollte. Daher wurden im Nachfolgenden verschiedene ein- und mehrwertige Basen getestet und die erhaltenen NMR-Spektren der Rohprodukte nach signifikanten Signalen von Pinnigorgiol A (**74**) untersucht. Unter Verwendung von basischen Reagenzien (KOH, NaOH, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{KOH}$, $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$, $\text{Mg}(\text{OMe})_2$, $\text{Ca}(\text{OMe})_2$ oder $\text{Ba}(\text{OEt})_2$) konnte die 5-Epimerisierung beobachtet werden. Es konnten jedoch keine Hinweise auf die Bildung der Käfigstruktur **74** gefunden werden. So konnten mit Barium(II)-ethoxid in Methanol 74% des 5β -konfigurierten Ketols *5-epi-110* isoliert werden. Als hauptsächliche Nebenreaktion konnte, vor allem nach längerer Reaktionszeit und bei höheren Temperaturen, per $^1\text{H-NMR}$ eine Desaturierung des D-Rings beobachtet werden. Anstelle dieser 14,15-Didehydro-Verbindung (nicht gezeigt) wurde jedoch nur Tetrahydrofuran **145** isoliert, das sich vermutlich durch eine säurekatalysierte *5-exo-trig*-Cyclisierung bei säulenchromatographischer Aufreinigung bildet.

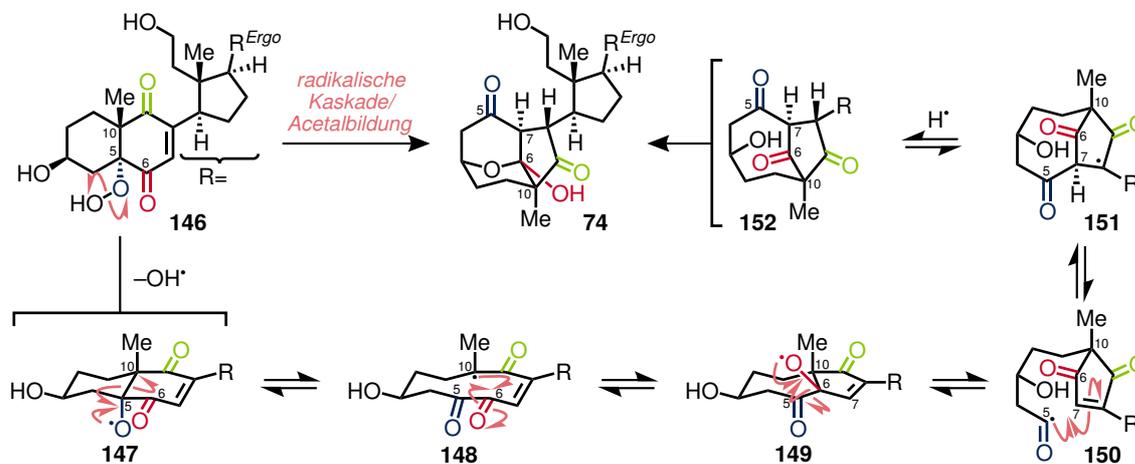


Schema 35. Epimerisierung von *proto*-Pinnigorgiol A (**110**).

matographischer Aufreinigung gebildet hat. Unter Verwendung eines Komplexes aus Nickel(II)-acetylacetonat und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin konnte ebenfalls die beschriebene Epimerisierung beobachtet werden. Eine Vielzahl von weiteren Reagenzien (HCl, TFA, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, ZnCl_2 , $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, AlCl_3 , $(n\text{Bu})_2\text{SnO}$, MoO_3 , Cs_2CO_3 , SiO_2 und Al_2O_3) erbrachten zunächst keinen Umsatz und führten erst bei weiterer Erhöhung der Reaktions Temperaturen zu Zersetzung des Startmaterials. Bei Verwendung von Lewis-sauren Reagenzien äußerte sich diese Zersetzung durch Ausbildung von aromatischen Signalen im $^1\text{H-NMR}$, die eine Aromatisierung des chinoiden B-Rings von **110** vermuten ließ. Da in keinem der Versuche die Bildung der Käfigstruktur beobachtet werden konnte, schlug sowohl die Nachahmung als auch der Beweis der von Kigoshi *et al.* vorgeschlagenen biosynthetischen Kaskade aus α -Ketol-/vinyloger α -Ketolumlagerung und Acetalbildung fehl.

Alternativ zum ionischen Mechanismus durch α -Ketolumlagerungen, ist auch ein radikalischer Mechanismus zur Bildung der Käfigstruktur von Aplysiasecosterol A und der Pinnigorgiole denkbar. So wurde beispielsweise auch für die 13(14 \rightarrow 8)-*abeo*-Steroide der Dankasterone zunächst von einem ionischen Mechanismus ausgegangen, der auf einer vinyloger α -Ketolumlagerung eines γ -Hydroxyenons beruht.^[105] Diese Reaktivität konnte im Labor jedoch nicht beobachtet werden und die gewünschte Transformation nur durch Generierung eines Alkoxyradikals, das dann die gewünschte Gerüstumlagerung initiiert, realisiert werden.^[106]

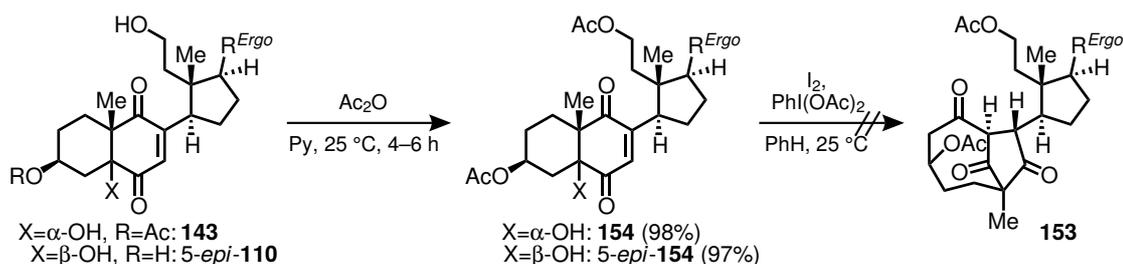
Ausgehend von 5-Hydroperoxid **146** würde ein homolytischer O–O-Bindungsbruch Alkoxyradikal **147** ergeben (Schema 36). Unter β -Fragmentierung könnte dann das tertiäre C10-Radikal **148** gebildet werden, das durch Angriff an der 6-Carbonylgruppe wiederum in das tertiäre Alkoxyradikal **149** über gehen könnte. Eine weitere β -Fragmentierung könn-



Schema 36. Mögliche radikalische Kaskade zur Bildung von Pinnigorgiol A (**74**) aus Hydroperoxid **146**.

te das Acylradikal **150** bilden, das durch Angriff am Michael-Akzeptor das gewünschte Kohlenstoffgerüst liefern würde. Abschließende Wasserstoffübertragung und Acetalbildung würde Pinnigorgiol A (**74**) liefern. Es ist bekannt, dass in der Natur Hydroperoxide als Vorläufer von Alkoxyradikalen genutzt werden. Ein synthetischer Zugang zu Alkoxyradikalen kann durch die Hypoiodidreaktion realisiert werden, bei welcher Alkohole mit Oxidationsmitteln, wie *N*-Iodsuccinimid, Quecksilber(II)-oxid, Blei(IV)-acetat oder Diacetoxyiodbenzol, in der Gegenwart von Iod umgesetzt werden.^[107]

Um die Hypothese eines radikalischen Mechanismus zu testen und die Oxidation anderer Hydroxygruppen unter den Bedingungen zur Generierung von Alkoxyradikalen aus Alkoholen zu vermeiden, wurden die 3- und 11-Hydroxygruppen durch Umsetzung mit Acetanhydrid in Pyridin in die entsprechenden Acetate überführt (Schema 37). Es konnten beide 5-Epimere **154** und 5-*epi*-**154** dargestellt werden, was eine Untersuchung des Einflusses der Konfiguration des Alkoxyradikals auf dessen Reaktivität zuließ. Umsetzung der tertiären Alkohole unter Suarez-Bedingungen erbrachte jedoch nicht die gewünschte Struktur **153**, die erhalten werden sollte, wenn der in Schema 36 beschriebene Mechanismus ohne abschließende Acetalbildung durchlaufen würde.^[108] Interessanterweise reagierte nur das 5 α -konfigurierte Substrat **154** unter den getesteten Bedingungen, wobei auch höhere Reaktionstemperaturen keinen Umsatz des 5 β -Alkohols 5-*epi*-**154** lieferten. Dass die Konfiguration eines 5-Alkoxyradikals an Steroiden signifikanten Einfluss auf dessen Reaktivität hat, ist in der Literatur beschrieben.^[109] Das Hauptprodukt der Reaktion von **154** konnte nicht in genügender Reinheit isoliert werden, was eine vollständige Aufklärung der Struktur erschwerte. Per Massenspektrometrie konnte jedoch das Vorhandensein eines Iodatoms festgestellt werden. Die signifikante Tieffeldverschiebung der 19-Methylgruppe im ¹H-NMR sprach für eine von dem Startmaterial deutlich veränderte magnetische Umgebung und könnte auf einen erfolgten C5–C10-Bindungsbruch hinweisen. Das Vorhandensein eines olefinischen Protons, neben denen der Δ^{22} -Doppelbindung, im ¹H-NMR sprach jedoch eindeutig gegen die in Schema 36 gezeigte Transformation von **150** zu **151**, da erst in diesem Schritt ein Produkt ohne drittes olefinisches Proton entstehen

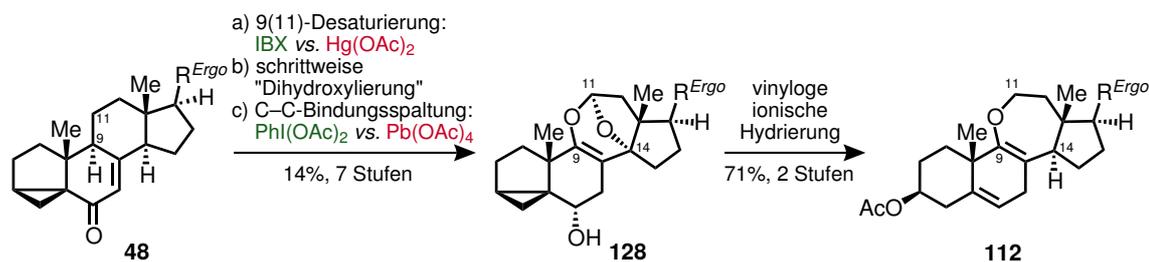


Schema 37. Darstellung der Diacetate **110** und 5-*epi*-**110** und versuchte Bildung von Trion **153** unter Suarez-Bedingungen.

würde. All diese Beobachtungen sprechen für eine Verbindung, bei der ein C10-Radikal (wie **148**) durch Iod abgefangen wurde. Jedoch sind bei der Reaktion eine Vielzahl weiterer Produkte angefallen, bei denen es sich um das gewünschte Triketon **153** handeln könnte. Diese konnten allerdings aufgrund der geringen Substanzmengen nicht charakterisiert werden. So wurde in einem weiteren Versuch nach Beendigung der Reaktion mit Diacetoxyiodbenzol und Iod, Kaliumcarbonat und Methanol zu dem Rohprodukt gegeben, um die Verseifung der Acetoxygruppen hervorzurufen. Dies sollte die Acetalbildung ermöglichen und würde unmittelbar zu Pinnigorgiol A (**74**) liefern. Jedoch waren auch bei diesem Versuch keine Anzeichen für die Bildung der Käfigstruktur aus dem $^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts erkennbar.

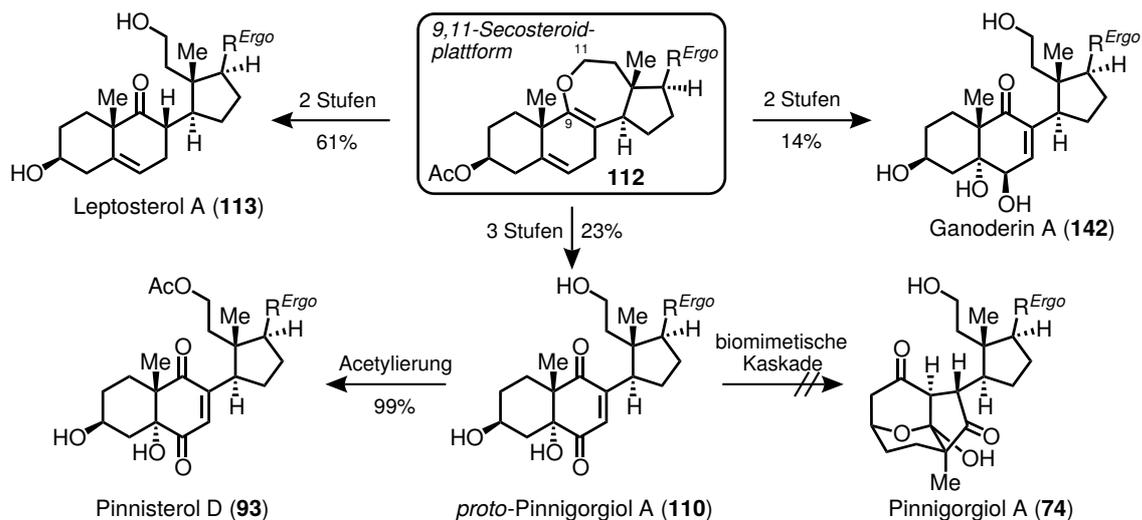
3.5 Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von dem literaturbekanntem *i*-Steroid **48**, welches aus kommerziell erhältlichem Ergosterol (**8**) in drei Stufen synthetisiert wurde, konnte erstmalig ein synthetischer Zugang zu 9,11-Secoergostanen erlangt werden (Schema 38). Als erster Schlüsselschritt der mehrstufigen C9–C11-Bindungsspaltung wurde eine Desaturierung unter Verwendung von Iodoxybenzoesäure durchgeführt. Eine neuartige schrittweise Sequenz zur Hydroxylierung von C9 und C11 tolerierte die weitere C–C-Doppelbindung der Seitenkette und lieferte nach Glycolspaltung mit Diacetoxyiodbenzol Oxepanacetal **128** in 14% Ausbeute über sieben Stufen. Hervorzuheben ist weiterhin, dass diese Schlüsselschritte ohne die in der Literatur oftmals überstöchiometrisch eingesetzten, hochtoxischen Reagenzien Quecksilber(II)-acetat, Osmium(VIII)-oxid und Blei(IV)-acetat erfolgen und somit ein nachhaltiger Zugang zu dieser Verbindungsklasse geschaffen wurde. Eine ausgiebige Untersuchung der zugrundeliegenden Reaktivität des Oxepanacetals **128** ermöglichte die zweistufige Überführung in Enolether **112**, wobei die ionische Hydrierung eines vinylogenen Enolethers die Einstellung der gewünschte 14 α -Konfiguration garantierte.



Schema 38. Siebenstufige Synthese des Oxepanacetal **128** aus literaturbekanntem *i*-Steroid **48** und weitere Überführung in Enolether **112**.

Enolether **112** konnte als Plattform zur Synthese von 9,11-Secoergostanen genutzt werden (Schema 39). So konnte **112** in zwei Stufen in Leptosterol A (**113**) überführt werden. Die hohe Oxidationsempfindlichkeit des $\Delta^{5,8}$ -Systems konnte weiterhin genutzt werden, um Ganoderin A (**142**) zu synthetisieren. Eine Rhodium-katalysierte Oxidation des B-Rings, die erstmals in der Synthese von Strophasterol A (**27**) entdeckt wurde, konnte ebenfalls, wenn auch mit geringerer Ausbeute, an Enolether **112** durchgeführt werden. Diese Oxidation ermöglichte die Einführung von drei Sauerstoffunktionalitäten in einer Stufe und lieferte in zwei weiteren Stufen das Diketon **110**. Selektive Acetylierung der primären Alkoholfunktion ermöglichte weiterhin die Synthese von Pinnisterol D (**93**). Versuche, **110** zur biomimetischen Synthese von Pinnigorgiol A (**74**) zu nutzen, schlugen fehl. So konnte die Bildung der Käfigstruktur von Pinnigorgiol A (**74**) nicht beobachtet werden und somit auch nicht die postulierte Biosynthese, die auf einer Kas-



Schema 39. Anwendung der 9,11-Secosteroidplattform zur Synthese von Leptosterol A (**113**), Ganoderin A (**142**) und Pinnisterol D (**93**), sowie misslungene biomimetische Darstellung von Pinnigorgiol A (**74**).

kade aus α -Ketolumlagerung, vinyloger α -Ketolumlagerung und abschließender Acetalbildung beruht, nachgeahmt werden. Unter einer Vielzahl von Bedingungen wurde einzig die Epimerisierung der 5-Position von *proto*-Pinnigorgiol A (**110**), die ebenfalls über α -Ketolumlagerungen verläuft, beobachtet. Erste Versuche die Bildung von Pinnigorgiol A (**74**) unter radikalischen Bedingungen hervorzurufen, führten ebenfalls nicht zur Ausbildung der hochkomplexen Käfigstruktur. Die Synthese eines zu *proto*-Pinnigorgiol A (**110**) analogen 5-Hydroperoxids könnte jedoch ermöglichen eine radikalische Kaskade unter mildereren Bedingungen durchzuführen, was eine Schützung der Hydroxygruppen hinfällig macht. Dies würde ebenfalls die abschließende Acetalbildung hin zu **74** unter Bedingungen zur Generierung von Alkoxyradikalen erlauben und eventuell Pinnigorgiol A (**74**) hervorbringen.

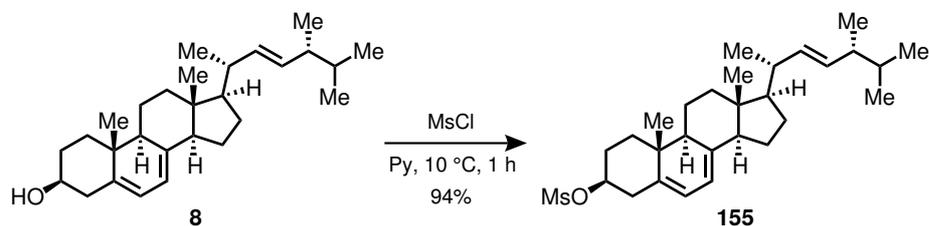
4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Alle wasser- und luftempfindlichen Reaktionen wurden in mit einem Heißluftfön ausgeheizten Glasgeräten unter einer Argonatmosphäre und mit trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Trockenes Dichlormethan und Diethylether wurde von einem M. Braun GmbH MB SPS-800 Lösungsmittelsystem entnommen, trockenes THF wurde über Natrium destilliert und über 4 Å Molekularsieb gelagert. Trockenes Aceton, Acetonitril, 1,2-Dichlorethan, Methanol, Pyridin und Toluol wurde von der Firma Acros in *extra dry* Qualität gekauft. Alle anderen Lösungsmittel und kommerziell erhältliche Reagenzien wurden, wenn nicht anders vermerkt, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Reaktionsfortschritt wurde per Dünnschichtchromatographie auf mit Kieselgel 60 F₂₄₅ beschichteten Glasfertigplatten der Firma Merck überprüft. Die Detektion erfolgte durch Fluoreszenzauslöschung unter UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) oder durch Eintauchen in eine wässrige Lösung aus Cer(IV)-sulfat und Ammoniumheptamolybdat oder einer sauren methanolischen Vanillinlösung und anschließendem Erhitzen mit einem Heißluftfön. Zur säulenchromatographischen Aufreinigung wurde Kieselgel 60 M (40 – 63 μm) der Firma Macherey-Nagel und am Rotationsverdampfer destilliertes Lösungsmittel verwendet. Präparative Dünnschichtchromatographie erfolgte auf mit Kieselgel 60 F₂₄₅ beschichteten Glasfertigplatten der Firma Merck. Aufkonzentrierung unter vermindertem Druck wurde am Rotationsverdampfer bei 45 °C und anschließendem Trocknen im Hochvakuum ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) bei 25 °C durchgeführt. NMR-Spektren wurden entweder an einem Jeol ECX400 (400 MHz), einem Jeol ECP500 (500 MHz), einem Bruker AVANCE III 500 (500 MHz), oder einem Bruker AVANCE III 700 (700 MHz, mit CryoProbe) Spektrometer aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ ist in ppm angegeben und ist auf das jeweilige Restlösungsmittelsignal kalibriert (CDCl₃: $\delta_{\text{H}} = 7.26 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 77.16 \text{ ppm}$; Aceton-d₆: $\delta_{\text{H}} = 2.05 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 29.84 \text{ ppm}$; Pyridin-d₅: $\delta_{\text{H}} = 7.22 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 123.87 \text{ ppm}$; DMSO-d₆: $\delta_{\text{H}} = 2.50 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 39.52 \text{ ppm}$; wenn nicht anders vermerkt). Die Auswertung der Multiplizitäten (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett) erfolgte phänomenologisch, so wurde stets die tatsächliche Erscheinung des Signals und nicht die theoretisch zu erwartende Multiplizität angegeben. Wurde keine Multiplizität identifiziert ist die chemische Verschiebung des Signals als Bereich (m = Multipllett) angegeben. Röntgenkristallographische Untersuchungen wurden an einem D8 Venture Diffraktometer der Firma Bruker durchgeführt.

Infrarotspektren wurden an einem FT/IR-4100 Typ A Spektrometer mit TGS-Detektor der Firma Jasco aufgenommen. Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ sind in cm^{-1} angegeben und die Intensität mit s = stark, m = mittel, w = schwach und br = breit indiziert. Hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS) wurde an einem Agilent 6210 ESI-TOF-Spektrometer oder einem Ionspec QFT-7 ESI-TOF-Spektrometer durchgeführt. Optische Aktivitäten wurde an einem JASCO P-2000 Polarimeter bei 589 nm in einer 100 mm Zelle im angegebenen Lösungsmittel und Konzentration (g/100 mL) gemessen. Schmelzpunkte wurden an einem Thermovar der Firma Reichert gemessen und sind unkorrigiert.

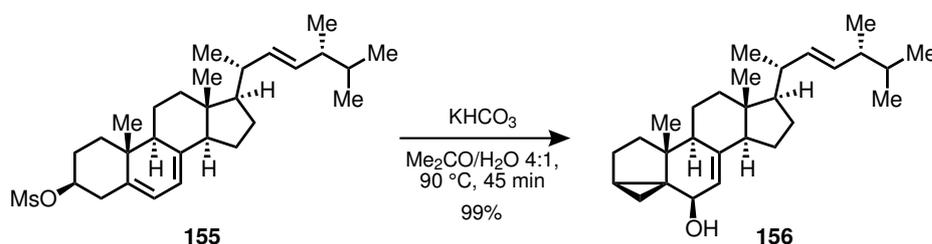
4.2 Zu Strophasterol A

Ergosterylmesylat (**155**)

Methansulfonylchlorid (52.4 mL, 677 mmol, 5.0 Äq.) wurde über einen Zeitraum von 30 min zu einer Lösung von Ergosterol (**8**) (53.7 g, 135 mmol, 1.0 Äq.) in Pyridin (1.0 L) bei 10 °C gegeben. Nach 1 h Rühren bei 10 °C wurde das Reaktionsgemisch unter starkem Rühren zu Eiswasser (1.5 L) gegeben. Der resultierende Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser (3 × 1 L) gewaschen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Ergosterylmesylat (**155**) (60.0 g, 126 mmol, 94%) wurde als weißer Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 5.60 (dd, *J* = 5.7, 2.3 Hz, 1H), 5.39 (dt, *J* = 5.3, 2.6 Hz, 1H), 5.23 (dd, *J* = 15.2, 7.1 Hz, 1H), 5.17 (dd, *J* = 15.2, 7.8 Hz, 1H), 4.63 (tt, *J* = 11.4, 4.7 Hz, 1H), 3.02 (s, 3H), 2.65 (ddd, *J* = 14.4, 5.1, 2.4 Hz, 1H), 2.62 – 2.50 (m, 1H), 2.15 – 1.21 (m, 18H), 1.03 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H), 0.95 (s, 3H), 0.92 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.84 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.82 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.62 (s, 3H).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[39b]

(22*E*)-3α,5-Cyclo-5α-ergosta-7,22-dien-6β-ol (**156**)

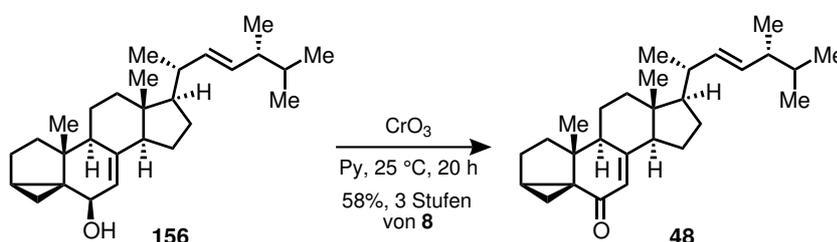
Fein gepulvertes Ergosterylmesylat (**155**) (60.0 g, 126 mmol, 1.0 Äq.) wurde portionsweise zu einer Lösung von KHCO₃ (14.6 g, 145 mmol, 1.15 Äq.) in Aceton/H₂O (4:1, 1.8 L) bei 90 °C gegeben. Nach 45 min Rühren bei 90 °C wurde das Reaktionsgemisch auf 40 °C abkühlen gelassen und Eiswasser (1 L) zugegeben. Es wurde auf 5 °C gekühlt, der resultierende Feststoff abfiltriert, mit Wasser (2 × 500 mL) gewaschen und das Lösungsmittel

unter vermindertem Druck entfernt. *i*-Sterol **156** (49.6 g, 125 mmol, 99%) wurde als weißer Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 5.52 – 5.42 (m, 1H), 5.23 (dd, *J* = 15.2, 7.3 Hz, 1H), 5.17 (dd, *J* = 15.3, 8.1 Hz, 1H), 3.42 (s, 1H), 2.10 – 1.18 (m, 20H), 1.08 (s, 3H), 1.03 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H), 0.92 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.84 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.83 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H), 0.66 – 0.60 (m, 4H), 0.48 (dd, *J* = 7.9, 5.0 Hz, 1H).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[39b]

(22*E*)-3α,5-Cyclo-5α-ergosta-7,22-dien-6-on (**48**)



CrO₃ (50.0 g, 500 mmol, 4.0 Äq.) wurde durch portionsweise Zugabe in Pyridin (500 mL) bei 25 °C suspendiert und eine Lösung des *i*-Sterols **156** (49.6 g, 125 mmol, 1.0 Äq.) in Pyridin (500 mL) hinzugegeben. Nach 20 h Rühren bei 25 °C wurde Et₂O (1.2 L) hinzugegeben, über Celite® filtriert und mit Et₂O (2 × 200 mL) gespült. Das Filtrat wurde nacheinander mit H₂O (2 × 1 L) und NaCl (ges. wässr., 1 L) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde aus Aceton (250 mL) umkristallisiert und *i*-Steroidenon **48** (30.9 g, 78.3 mmol, 58% über drei Stufen) als kristallinen Feststoff erhalten.

Smp.: 167 – 169 °C (CHCl₃).

DC: *R*_f = 0.40 (*n*Hexan/EtOAc 6:1).

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 5.82 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H), 5.27 (dd, *J* = 15.3, 7.6 Hz, 1H), 5.20 (dd, *J* = 15.7, 8.3 Hz, 1H), 2.28 (ddd, *J* = 11.7, 7.2, 2.3 Hz, 1H), 2.19 – 2.05 (m, 3H), 2.00 (tdd, *J* = 12.3, 8.0, 4.4 Hz, 1H), 1.93 – 1.85 (m, 1H), 1.84 – 1.64 (m, 8H), 1.58 – 1.47 (m, 2H), 1.47 – 1.33 (m, 3H), 1.19 – 1.13 (m, 1H), 1.12 (s, 3H), 1.07 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H), 0.95 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.87 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.85 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H), 0.78 (t, *J* = 4.6 Hz, 1H), 0.71 (s, 3H).

¹³C-NMR: (126 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 197.0, 164.2, 135.2, 132.7, 123.8, 56.4, 56.4, 45.3, 44.5, 43.9, 43.0, 42.3, 40.4, 39.2, 34.9, 34.0, 33.2, 28.0, 26.9, 23.4, 22.9, 21.3, 20.1, 19.8, 19.5, 17.7, 13.2, 12.9.

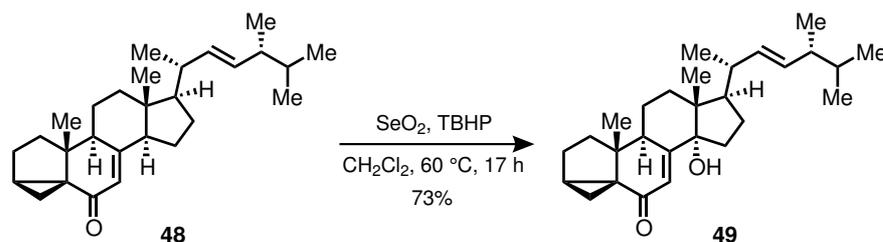
IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954 (m), 2921 (m), 2870 (m), 1736 (w), 1649 (s), 1457 (w), 1382 (m), 1304 (w), 1180 (w), 1032 (w), 970 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{ONa}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 417.3128, gef.: 417.3136.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +54.5$ ($c = 1.02$, CHCl_3).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[39b]

(22E)-14-Hydroxy-3 α ,5-cyclo-5 α -ergosta-7,22-dien-6-on (**49**)



tert-Butylhydroperoxid (70% *w/w* in H_2O , 10.1 mL, 73.1 mmol, 4.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus SeO_2 (1.01 g, 9.14 mmol, 0.5 Äq.) in CH_2Cl_2 (16 mL) bei 0 °C in einem Druckgefäß gegeben. Nach 15 min Rühren bei 25 °C wurde eine Lösung des *i*-Steroidenons **48** (7.21 g, 18.3 mmol, 1.0 Äq.) in CH_2Cl_2 (20 mL) hinzugegeben. Das Gefäß wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch für 17 h bei 60 °C gerührt. Es wurde auf 25 °C abkühlen gelassen und vorsichtig zu NaHSO_3 (10% *w/w* in H_2O , 150 mL) bei 0 °C gegeben. Die wässr. Phase wurde mit EtOAc (2 × 200 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen nacheinander mit NaHCO_3 (ges. wässr., 200 mL) und NaCl (ges. wässr., 200 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde auf Kieselgel (50 g) adsorbiert und säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 5:1 → 4:1) ergab γ -Hydroxyenon **49** (5.51 g, 13.4 mmol, 73%) als kristallinen Feststoff.

Smp.: 189 – 190 °C (CHCl_3).

DC: $R_f = 0.41$ (*n*Hexan/EtOAc 3:1).

$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 5.97 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 5.27 (dd, $J = 15.3, 7.6$ Hz, 1H), 5.20 (ddd, $J = 15.3, 8.4, 0.9$ Hz, 1H), 2.77 (ddd, $J = 10.8, 7.5, 2.6$ Hz, 1H), 2.12 – 1.84 (m, 7H), 1.80 (dt, $J = 8.8, 4.6$ Hz, 1H), 1.75 – 1.65 (m, 6H), 1.58 – 1.53 (m, 1H), 1.48 (dq, $J = 13.4, 6.8$ Hz, 1H), 1.43 (s, 1H), 1.43 – 1.37 (m, 1H), 1.15 – 1.11 (m, 1H), 1.10 (s, 3H), 1.03 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.92 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.84 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.83 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.79 (t, $J = 4.7$ Hz, 1H), 0.76 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 198.2, 164.1, 135.5, 132.6, 123.5, 85.6, 50.4, 46.4,

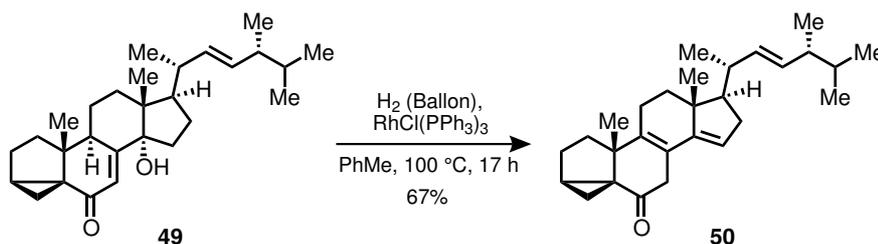
45.3, 44.1, 42.9, 40.2, 37.9, 35.6, 33.8, 33.2, 32.3, 30.7, 26.9, 26.8, 21.9, 21.4, 20.1, 19.8, 19.4, 17.7, 16.4, 13.8.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3439 (br w), 2957 (s), 2871 (m), 1739 (m), 1649 (s), 1456 (m), 1372 (m), 1316 (m), 1174 (m), 1037 (w), 971 (w), 886 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 433.3077, gef.: 433.3075.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +100.5$ ($c = 1.00$, CHCl_3).

(22*E*)-3 α ,5-Cyclo-5 α -ergosta-8,14,22-trien-6-on (**50**)



Chloridotris(triphenylphosphin)rhodium(I) (22.5 mg, 24.4 μmol , 5 mol%) wurde zu einer Lösung des γ -Hydroxyenons **49** (200 mg, 287 μmol , 1.0 Äq.) in PhMe (4.8 mL) gegeben. Es wurde mit Wasserstoff gespült (3 \times) und das Reaktionsgemisch für 17 h bei 100 $^{\circ}\text{C}$ unter einer Wasserstoffatmosphäre (Ballon) gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, n Hexan/EtOAc 15:1) ergab Trien **50** (129 mg, 329 μmol , 67%) als kristallinen Feststoff.

Smp.: 112 – 114 $^{\circ}\text{C}$ (CHCl_3).

DC: $R_f = 0.53$ (n Hexan/EtOAc 6:1).

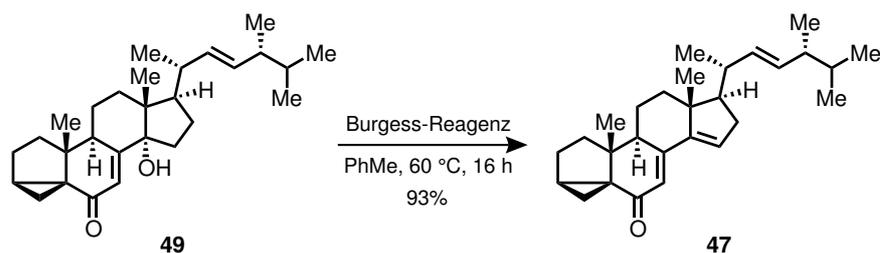
$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 5.45 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H), 5.28 (dd, $J = 15.3$, 7.7 Hz, 1H), 5.21 (dd, $J = 15.3$, 8.5 Hz, 1H), 3.31 (dt, $J = 21.0$, 1.4 Hz, 1H), 2.90 (dt, $J = 20.9$, 3.1 Hz, 1H), 2.33 – 2.19 (m, 4H), 2.17 – 2.01 (m, 3H), 1.91 – 1.84 (m, 1H), 1.80 – 1.72 (m, 2H), 1.68 – 1.56 (m, 3H), 1.54 – 1.45 (m, 2H), 1.17 (s, 3H), 1.11 (ddd, $J = 14.0$, 12.2, 7.9 Hz, 1H), 1.06 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 1.02 (t, $J = 4.7$ Hz, 1H), 0.93 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.86 (s, 3H), 0.85 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.83 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 209.5, 148.6, 138.2, 135.4, 132.5, 122.2, 119.5, 57.0, 46.9, 45.2, 44.5, 43.0, 39.6, 39.0, 37.1, 36.9, 36.5, 33.2, 32.9, 26.0, 24.0, 23.6, 21.2, 20.1, 19.8, 17.8, 15.8, 15.5.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2955 (m), 2925 (m), 2967 (m), 1692 (s), 1451 (m), 1365 (m), 1293 (m), 1128 (w), 970 (m).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{ONa}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 415.2971, gef.: 415.2963.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -27.0$ ($c = 1.03$, CHCl_3).

(22E)-3 α ,5-Cyclo-5 α -ergosta-7,14,22-trien-6-on (**47**)

Burgess-Reagenz (4.33 g, 18.2 mmol, 1.4 Äq.) wurde zu einer Lösung des γ -Hydroxyenons **49** (5.33 g, 13.0 mmol, 1.0 Äq.) in PhMe (130 mL) bei 25 °C gegeben. Nach 16 h Rühren bei 60 °C wurde das Reaktionsgemisch auf 25 °C abkühlen gelassen, mit EtOAc (150 mL) verdünnt und mit NaHCO₃ (ges. wässr., 200 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wurde mit EtOAc (2 \times 100 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit NaCl (ges. wässr., 200 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 9:1) ergab Trienon **47** (4.73 g, 12.0 mmol, 93%) als kristallinen Feststoff.

Smp.: 131 – 133 °C (CHCl₃).

DC: $R_f = 0.40$ (*n*Hexan/EtOAc 6:1).

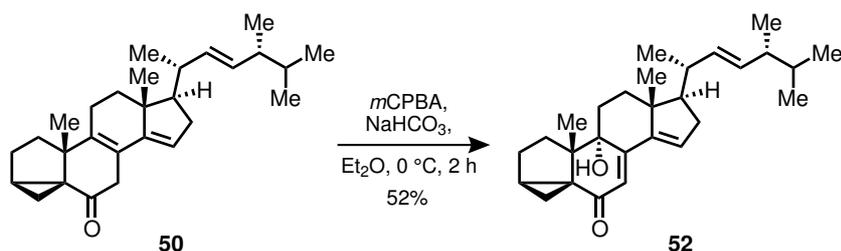
¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 6.25 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H), 6.05 (dd, $J = 3.7, 2.2$ Hz, 1H), 5.30 (dd, $J = 15.3, 7.7$ Hz, 1H), 5.20 (dd, $J = 15.2, 8.2$ Hz, 1H), 2.37 (ddd, $J = 12.3, 6.0, 2.7$ Hz, 1H), 2.34 – 2.23 (m, 2H), 2.11 (dt, $J = 13.1, 3.5$ Hz, 1H), 2.08 – 1.94 (m, 2H), 1.93 – 1.84 (m, 1H), 1.83 – 1.65 (m, 7H), 1.55 – 1.40 (m, 2H), 1.18 – 1.10 (m, 1H), 1.09 (s, 3H), 1.06 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.97 (s, 3H), 0.94 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.85 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.84 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.78 (t, $J = 4.7$ Hz, 1H).

¹³C-NMR: (126 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 197.6, 154.0, 149.7, 135.0, 133.0, 129.4, 121.9, 58.8, 46.6, 45.9, 44.2, 43.0, 42.7, 39.4, 39.0, 36.6, 34.8, 33.2 (2C), 26.7, 22.2, 21.2, 20.1, 19.8, 18.8, 17.7, 17.4, 13.7.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2954 (s), 2924 (s), 2870 (m), 1646 (s), 1456 (m), 1375 (s), 1300 (m), 1176 (m), 973 (m), 973 (w), 821 (m).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für C₂₈H₄₀ONa⁺ [M + Na]⁺: 415.2971, gef.: 415.2976.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{22} = -374.1$ ($c = 1.03$, CHCl₃).

(22*E*)-9-Hydroxy-3 α ,5-cyclo-5 α -ergosta-7,14,22-trien-6-on (**52**)

Eine Lösung von *meta*-Chlorperbenzoesäure (70% *w/w*, 117 mg, 476 μmol , 1.1 \AA q.) in Et_2O (2.2 mL) wurde über einen Zeitraum von 5 min zu einer Suspension aus NaHCO_3 (54.7 mg, 649 μmol , 1.5 \AA q.) und Trien **50** (170 mg, 433 μmol , 1.0 \AA q.) in Et_2O (4.4 mL) bei 0 $^\circ\text{C}$ gegeben. Nach 2 h Rühren bei 0 $^\circ\text{C}$ wurde das Reaktionsgemisch zu NaHSO_3 (10% *w/w* in H_2O , 10 mL) gegeben und die wässr. Phase mit Et_2O ($2 \times 10\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden nacheinander mit NaHCO_3 (ges. wässr., 20 mL) und NaCl (ges. wässr., 20 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/ EtOAc 9:1 \rightarrow 4:1) ergab Allylkohol **52** (91.8 mg, 225 μmol , 52%) als kristallinen Feststoff.

Smp.: 137 – 138 $^\circ\text{C}$ (CHCl_3).

DC: $R_f = 0.41$ (*n*Hexan/ EtOAc 3:1).

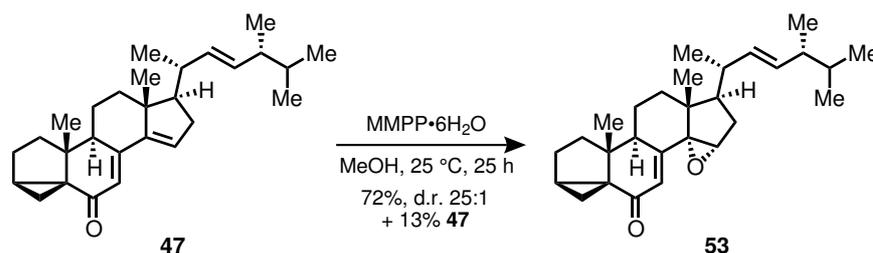
$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 6.24 (s, 1H), 6.16 (dd, $J = 3.6, 2.2\text{ Hz}$, 1H), 5.28 (dd, $J = 15.3, 7.7\text{ Hz}$, 1H), 5.18 (dd, $J = 15.3, 8.6\text{ Hz}$, 1H), 2.31 (ddd, $J = 17.6, 7.7, 3.7\text{ Hz}$, 1H), 2.28 – 2.20 (m, 1H), 2.11 – 1.97 (m, 5H), 1.92 – 1.64 (m, 8H), 1.52 – 1.41 (m, 1H), 1.12 – 1.08 (m, 4H), 1.05 (d, $J = 6.6\text{ Hz}$, 3H), 0.95 (s, 3H), 0.91 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 3H), 0.83 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 3H), 0.81 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 3H), 0.74 – 0.68 (m, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (126 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 197.4, 153.1, 147.7, 134.9, 132.9, 131.9, 122.8, 74.0, 58.4, 49.3, 46.3, 42.9, 42.8, 39.0, 37.2, 36.8, 34.7, 33.1, 32.3, 28.4, 27.8, 22.7, 21.2, 20.1, 19.8, 17.7, 17.2, 16.8.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3419 (br w), 2958 (s), 2927 (s), 2871 (m), 1639 (s), 1607 (m), 1457 (m), 1371 (s), 1315 (m), 1179 (m), 966 (m).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 431.2921, gef.: 431.2924.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -268.0$ ($c = 1.01$, CHCl_3).

(22E)-14,15 α -Epoxy-3 α ,5-cyclo-5 α -ergosta-7,22-dien-6-on (**53**)

Magnesiumbis(monoperoxyphthalat) Hexahydrat (80% *w/w*, 8.16 g, 13.2 mmol, 1.1 Äq.) wurde zu einer Suspension aus Trienon **47** (4.71 g, 12.0 mmol, 1.0 Äq.) in MeOH (480 mL) gegeben. Nach 24 h Rühren bei 25 °C wurde H₂O (100 mL) hinzugegeben und MeOH unter vermindertem Druck entfernt. Das Gemisch wurde zu NaHCO₃ (ges. wässr., 100 mL) gegeben und mit EtOAc (3 × 150 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden nacheinander mit NaHCO₃ (ges. wässr., 300 mL) und NaCl (ges. wässr., 300 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 9:1 → 6:1) ergab Epoxid **53** (3.52 g, 8.61 mmol, 72%, d.r. 25:1, bestimmt durch Integration der 15–H Signale δ [ppm] = 3.79 (Hauptdiastereomer) und 3.90 (Nebendiastereomer) im ¹H-NMR des Rohprodukts) als kristallinen Feststoff und nicht umgesetztes Trienon **47** (618 mg, 1.57 mmol, 13%).

Smp.: 138 – 140 °C (CH₂Cl₂).

DC: $R_f = 0.31$ (*n*Hexan/EtOAc 6:1).

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 5.91 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H), 5.24 (dd, $J = 15.3, 7.8$ Hz, 1H), 5.11 (dd, $J = 15.2, 8.7$ Hz, 1H), 3.79 (s, 1H), 2.61 – 2.54 (m, 1H), 2.07 – 1.93 (m, 4H), 1.90 – 1.66 (m, 8H), 1.47 (qd, $J = 6.8, 5.8$ Hz, 1H), 1.40 – 1.27 (m, 2H), 1.18 – 1.09 (m, 1H), 1.13 (s, 3H), 0.99 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.91 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.85 (s, 3H), 0.83 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.78 (t, $J = 4.8$ Hz, 1H).

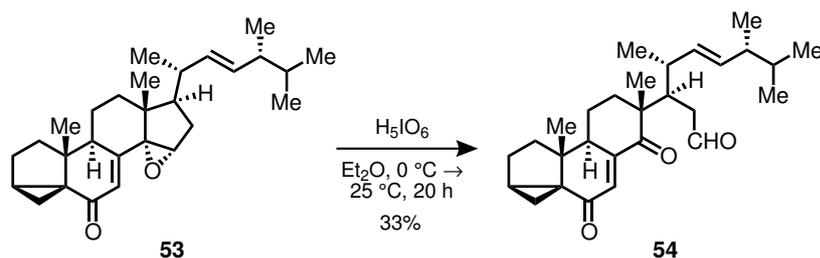
¹³C-NMR: (126 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 197.3, 156.3, 134.5, 133.1, 124.9, 72.3, 59.7, 47.9, 45.7, 44.1, 42.9, 41.2, 40.2, 38.8, 35.7, 33.7, 33.6, 33.2, 32.7, 26.8, 22.0, 21.3, 20.1, 19.8, 19.4, 17.7, 14.7, 13.6.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2956 (s), 2926 (s), 2871 (s), 1664 (s), 1457 (m), 1375 (m), 1298 (m), 1173 (m), 1080 (w), 971 (w), 854 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für C₂₈H₄₀O₂Na⁺ [M + Na]⁺: 431.2921, gef.: 431.2921.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{22} = -50.9$ ($c = 0.98$, CHCl₃).

(22*E*)-3 α ,5-Cyclo-6,14-dioxo-14,15-seco-5 α -ergosta-7,22-dien-15-al (**54**)



H₅IO₆ (90.8 mg, 398 μ mol, 1.1 Äq.) wurde zu einer Lösung des Epoxids **53** (148 mg, 362 μ mol, 1.0 Äq.) in Et₂O (5.0 mL) bei 0 °C gegeben. Nach 20 h Rühren bei 25 °C wurde Na₂S₂O₃ (ges. wässr., 3 mL) zugegeben, mit H₂O (5 mL) verdünnt und die wässr. Phase mit EtOAc (2 \times 10 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden nacheinander mit NaHCO₃ (ges. wässr., 2 \times 10 mL), H₂O (2 \times 10 mL) und NaCl (ges. wässr., 10 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 6:1) ergab Aldehyd **54** (50.7 mg, 119 μ mol, 33%) als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.32$ (*n*Hexan/EtOAc 4:1).

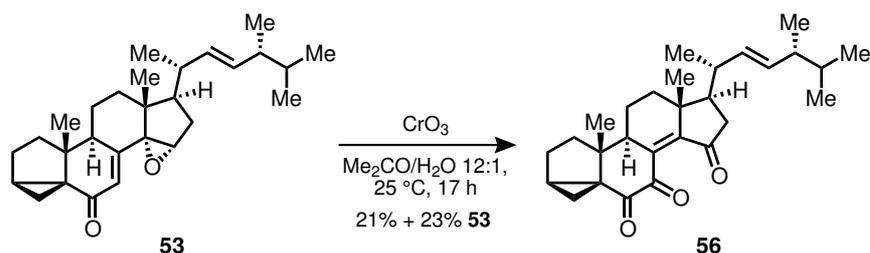
¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 9.76 (t, $J = 2.1$ Hz, 1H), 6.84 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), 5.25 – 5.19 (m, 2H), 2.81 (q, $J = 5.7$ Hz, 1H), 2.69 (ddd, $J = 12.8, 5.3, 3.3$ Hz, 1H), 2.48 – 2.38 (m, 2H), 2.23 – 2.16 (m, 1H), 2.11 – 1.97 (m, 2H), 1.94 (dt, $J = 9.3, 4.8$ Hz, 1H), 1.91 – 1.86 (m, 1H), 1.84 – 1.74 (m, 4H), 1.68 (ddd, $J = 13.5, 4.3, 2.7$ Hz, 1H), 1.50 – 1.42 (m, 1H), 1.19 (ddd, $J = 14.0, 11.8, 8.1$ Hz, 2H), 1.07 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 0.92 – 0.90 (m, 4H), 0.88 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.79 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

¹³C-NMR: (126 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 203.9, 202.7, 198.3, 149.0, 136.1, 132.7, 130.3, 50.0, 47.2, 45.1, 44.4, 43.3, 42.9, 42.2, 39.9, 36.4, 33.2, 32.6, 29.0, 26.5, 25.2, 23.1, 20.1, 19.8, 19.5, 18.3, 17.6, 15.2.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2959 (s), 2923 (s), 2870 (m), 1716 (m), 1690 (s), 1661 (s), 1445 (m), 1360 (m), 1234 (m), 1133 (m), 1012 (w), 971 (w), 881 (w), 809 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für C₂₈H₄₀O₃Na⁺ [M + Na]⁺: 447.2870, gef.: 447.2878.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{22} = +25.1$ ($c = 0.99$, CHCl₃).

(22E)-3 α ,5-Cyclo-5 α -ergosta-8(14),22-dien-6,7,15-trion (**56**)

Eine Lösung von CrO_3 (88.2 mg, 882 μmol , 3.5 Äq.) in H_2O (0.25 mL) wurde über einen Zeitraum von 5 min zu einer Lösung des Epoxids **53** (103 mg, 252 μmol , 1.0 Äq.) in Aceton (3.0 mL) bei 0°C gegeben. Nach 17 h Rühren bei 25°C wurde mit H_2O (10 mL) verdünnt und die wässr. Phase mit EtOAc (2×10 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit NaCl (ges. wässr., 15 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/ EtOAc 4:1 \rightarrow 3:1) ergab Trion **56** (22.4 mg, 52.9 μmol , 21%) als gelben Feststoff und nicht umgesetztes Epoxid **53** (23.7 mg, 58.0 μmol , 23%).

Smp.: 178 – 180 $^\circ\text{C}$ (CHCl_3).

DC: $R_f = 0.44$ (*n*Hexan/ EtOAc 2:1).

$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 5.31 (dd, $J = 15.3, 7.9$ Hz, 1H), 5.17 (dd, $J = 15.2, 8.8$ Hz, 1H), 2.78 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H), 2.51 (dd, $J = 19.9, 8.5$ Hz, 1H), 2.25 (q, $J = 8.0$ Hz, 1H), 2.18 (dd, $J = 12.8, 4.0$ Hz, 1H), 2.08 – 1.96 (m, 4H), 1.96 – 1.89 (m, 2H), 1.89 – 1.80 (m, 2H), 1.77 (q, $J = 10.2$ Hz, 1H), 1.66 (dt, $J = 14.3, 10.3$ Hz, 1H), 1.52 – 1.38 (m, 2H), 1.33 – 1.21 (m, 2H), 1.16 – 1.10 (m, 6H), 1.05 (s, 3H), 0.92 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.84 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H).

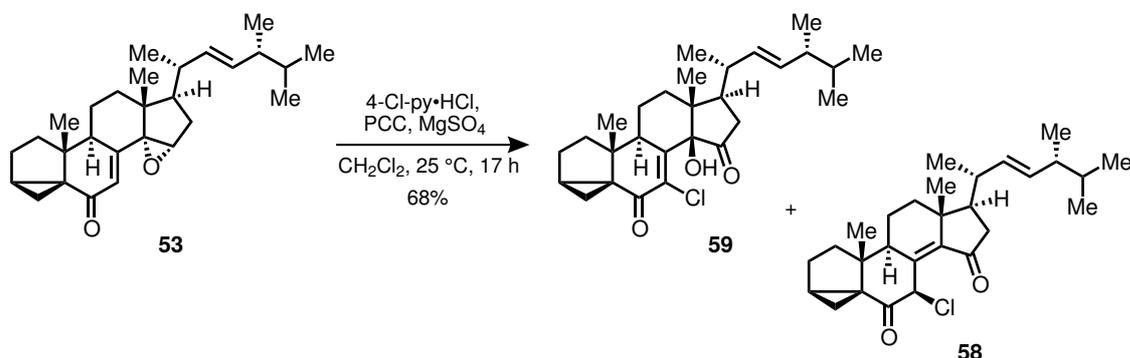
$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 203.8, 194.1, 181.6, 158.8, 138.4, 134.4, 133.5, 50.7, 50.1, 45.8, 44.0, 43.0, 42.8, 41.5, 40.9, 39.8, 36.0, 33.3, 33.1, 25.8, 21.5, 20.7, 20.1, 19.8, 19.4, 17.7, 17.6, 17.1.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 (m), 2925 (m), 2871 (m), 1722 (s), 1703 (m), 1686 (s), 1630 (w), 1456 (w), 1365 (m), 1221 (m), 1183 (m), 1129 (m), 1005 (w), 973 (w), 872 (w).

HRMS: (ESI-TOF); m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{Na}$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 445.2713, gef.: 445.2724.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -115.12$ ($c = 1.01$, CHCl_3).

(22*E*)-7-Chloro-14β-hydroxy-3α,5-cyclo-5α-ergosta-7,22-dien-6,15-dion (**59**) und
(22*E*)-7β-Chloro-3α,5-cyclo-5α-ergosta-8(14),22-dien-6,15-dion (**58**)



Zu einer Suspension aus Pyridiniumchlorochromat (1.42 g, 6.57 mmol, 4.0 Äq.), 4-Chlorpyridin Hydrochlorid (1.48 g, 9.85 mmol, 6.0 Äq.) und MgSO₄ (1.42 g) in CH₂Cl₂ (11 mL) wurde eine Lösung des Epoxids **53** (671 mg, 1.64 mmol, 1.0 Äq.) in CH₂Cl₂ (5.0 mL) bei 25 °C gegeben. Nach 17 h Rühren bei 25 °C wurde mit Et₂O (30 mL) verdünnt, über Celite[®] filtriert und mit Et₂O (2 × 10 mL) gespült. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck aufkonzentriert und säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 9:1 → 6:1) ergab α-Chlorenon **59** (510 mg, 1.11 mmol, 68%) als farblosen Schaum.

Wurde die Reaktion ohne Zugabe von 4-Chlorpyridin Hydrochlorid durchgeführt, konnten bis zu 9% des γ-Chlor-δ-ketoenons **58** als kristalliner Feststoff isoliert werden. Dieses konnte unter den oben beschriebenen Bedingungen in α-Chlorenon **59** in 86% Ausbeute überführt werden.

Spektroskopische Daten des α-Chlorenons **59**:

DC: $R_f = 0.48$ (*n*Hexan/EtOAc 3:1).

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 5.30 (dd, $J = 15.2, 7.8$ Hz, 1H), 5.17 (dd, $J = 15.3, 8.6$ Hz, 1H), 3.07 (dd, $J = 11.2, 6.7$ Hz, 1H), 2.51 (dd, $J = 18.7, 6.8$ Hz, 1H), 2.28 (dd, $J = 18.7, 11.2$ Hz, 1H), 2.23 – 2.08 (m, 4H), 2.00 (tdd, $J = 12.2, 7.8, 4.3$ Hz, 1H), 1.94 – 1.73 (m, 7H), 1.64 (dd, $J = 13.6, 7.7$ Hz, 1H), 1.49 (qd, $J = 6.8, 6.5$ Hz, 1H), 1.15 (ddd, $J = 13.5, 11.5, 7.5$ Hz, 1H), 1.09 (s, 3H), 1.08 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 1.04 (s, 3H), 0.92 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.84 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.83 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.81 (t, $J = 4.8$ Hz, 1H).

¹³C-NMR: (126 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 209.9, 189.7, 151.7, 134.2, 133.8, 127.4, 83.9, 48.2, 46.7, 43.5, 42.9, 42.9, 42.9, 42.5, 39.5, 35.6 (2C), 33.1, 31.2, 27.1, 25.5, 21.4, 20.3, 20.1, 19.8, 17.6, 14.0, 13.7.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3391 (br w), 2958 (s), 2871 (m), 1749 (s), 1679 (s), 1600 (w), 1456 (m), 1367 (m), 1296 (m), 1088 (m), 984 (m), 896 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $C_{28}H_{39}ClO_3Na^+$ $[M + Na]^+$: 481.2480, gef.: 481.2488.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{22} = +216.4$ ($c = 1.04$, $CHCl_3$).

Spektroskopische Daten des γ -Chlor- δ -ketoenons **58**:

Smp.: 127 – 128 °C ($CHCl_3$).

DC: $R_f = 0.56$ (n Hexan/EtOAc 4:1).

1H -NMR: (700 MHz, $CDCl_3$); δ [ppm] = 6.37 (s, 1H), 5.30 (dd, $J = 15.2, 8.0$ Hz, 1H), 5.17 (dd, $J = 15.3, 8.7$ Hz, 1H), 3.02 (dd, $J = 9.9, 7.6$ Hz, 1H), 2.36 (dd, $J = 19.1, 7.7$ Hz, 1H), 2.23 (ddt, $J = 15.8, 9.1, 6.6$ Hz, 1H), 2.18 (dt, $J = 12.9, 3.6$ Hz, 1H), 2.15 – 2.06 (m, 2H), 1.99 (dt, $J = 9.0, 4.8$ Hz, 1H), 1.91 – 1.81 (m, 4H), 1.77 (dd, $J = 8.3, 5.0$ Hz, 1H), 1.68 (tdd, $J = 14.0, 9.9, 3.8$ Hz, 1H), 1.61 (ddd, $J = 12.9, 9.5, 7.7$ Hz, 1H), 1.50 – 1.40 (m, 2H), 1.17 – 1.13 (m, 1H), 1.12 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.04 (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 0.91 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.85 (t, $J = 4.9$ Hz, 1H), 0.84 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

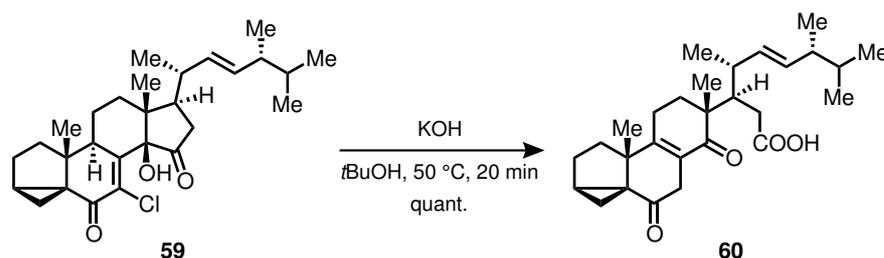
^{13}C -NMR: (176 MHz, $CDCl_3$); δ [ppm] = 206.0, 202.1, 147.1, 143.7, 134.0, 133.9, 50.6 (2C), 46.9, 44.7, 43.2, 43.0, 42.6, 39.4, 39.0, 37.8, 36.6, 33.1, 32.6, 26.0, 21.6, 20.3, 20.1, 19.8 (2C), 18.3, 17.7, 12.5.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 (m), 2922 (m), 2870 (w), 1695 (s), 1624 (m), 1457 (w), 1292 (w), 1186 (w), 1153 (w), 1101 (w), 980 (w), 881 (w).

HRMS: (ESI+); m/z ber. für $C_{28}H_{39}ClO_2Na$ $[M + Na]^+$: 465.2531, gef.: 465.2535.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{22} = +131.5$ ($c = 1.00$, $CHCl_3$).

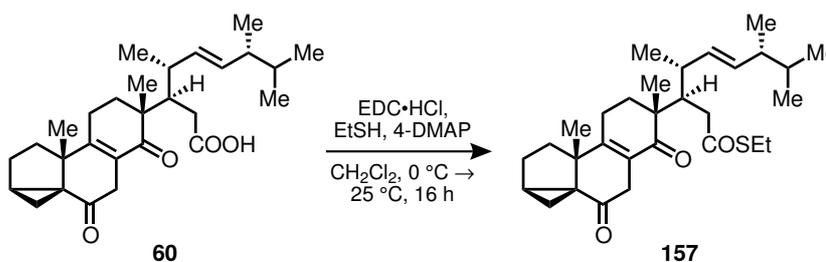
(22E)-3 α ,5-Cyclo-6,4-dioxo-14,15-seco-5 α -ergosta-8,22-dien-15-säure (**60**)



Fein gepulvertes KOH (678 mg, 12.1 mmol, 5.0 Äq.) wurde in t BuOH (16 mL) suspendiert und auf 50 °C erwärmt. Nach 10 min bei dieser Temperatur wurde eine Lösung des α -Chlorenons **59** (1.11 g, 2.42 mmol, 1.0 Äq.) in t BuOH (8.0 mL) über einen Zeitraum von 5 min hinzugegeben und für weitere 20 min bei 50 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 25 °C abkühlen gelassen, H_2O (20 mL) hinzugegeben und der pH-Wert durch Zugabe von HCl (1 M in H_2O) auf 3 eingestellt. Es wurde mit EtOAc (3 \times 30 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit NaCl (ges. wässr., 50 mL) gewaschen, über $MgSO_4$

- DC:** $R_f = 0.35$ (*n*Hexan/EtOAc 1:2).
- $^1\text{H-NMR}$:** (700 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 5.28 (dd, $J = 15.3, 7.9$ Hz, 1H), 5.22 (dd, $J = 15.4, 7.7$ Hz, 1H), 4.07 (dd, $J = 10.3, 5.7$ Hz, 1H), 3.06 (dd, $J = 16.5, 5.6$ Hz, 1H), 2.59 (p, $J = 7.4$ Hz, 1H), 2.47 (dd, $J = 17.9, 9.3$ Hz, 1H), 2.41 – 2.34 (m, 1H), 2.31 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H), 2.26 – 2.12 (m, 3H), 1.90 – 1.76 (m, 3H), 1.71 (td, $J = 13.2, 4.4$ Hz, 1H), 1.67 – 1.55 (m, 2H), 1.52 – 1.44 (m, 2H), 1.26 (s, 1H), 1.22 (s, 3H), 1.20 – 1.11 (m, 1H), 1.07 – 0.99 (m, 4H), 0.97 (s, 3H), 0.91 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.84 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.81 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.40 (t, $J = 4.3$ Hz, 1H).
- $^{13}\text{C-NMR}$:** (126 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 204.3, 180.5, 159.6, 135.5, 131.9, 130.4, 63.3, 49.2, 46.5, 43.5, 39.1, 37.8, 36.1, 33.6, 33.5, 33.2, 33.0, 30.0, 25.6, 22.7, 22.7, 22.4, 20.2, 19.9, 19.3, 17.6, 17.5, 6.5.
- IR:** (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3456 (br w), 2957 (s), 2922 (s), 2870 (m), 1734 (m), 1707 (s), 1654 (m), 1458 (m), 1379 (m), 1307 (w), 1215 (m), 1065 (w), 1016 (w), 982 (w), 874 (w).
- HRMS:** (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 465.2975, gef.: 465.2971.
- Opt. Akt.:** $[\alpha]_D^{22} = +15.8$ ($c = 1.00$, CHCl_3).

(22*E*)-3 α ,5-Cyclo-6,14-dioxo-14,15-seco-5 α -ergosta-8,22-dien-15-thiosäure-ethylester (**157**)



EtSH (700 μL , 9.67 mmol, 4.0 Äq.) und *N,N'*-Dimethylpyridin-4-amin (29.5 mg, 242 μmol , 0.1 Äq.) wurden zu einer Lösung der Carbonsäure **60** (1.07 g, 2.42 mmol, 1.0 Äq.) in CH_2Cl_2 (12 mL) bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Es wurde 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid Hydrochlorid (695 mg, 3.63 mmol, 1.5 Äq.) portionsweise zugegeben und nachdem sich alle Feststoffe gelöst haben auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmen gelassen. Nach 16 h Rühren bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ wurde NH_4Cl (ges. wässr., 20 mL) zugegeben und die wässr. Phase mit CH_2Cl_2 ($2 \times 15\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden nacheinander mit NH_4Cl (ges. wässr., 20 mL), H_2O (20 mL) und NaCl (ges. wässr., 20 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Thioester **157** (1.17 g, 2.42 mmol,

quant.) wurde als gelbes Öl erhalten und ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

DC: $R_f = 0.42$ (*n*Hexan/EtOAc 3:1).

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 5.36 – 5.24 (m, 2H), 3.39 (dd, $J = 21.0, 1.6$ Hz, 1H), 2.82 (dt, $J = 20.9, 3.4$ Hz, 1H), 2.73 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.60 – 2.55 (m, 2H), 2.54 – 2.45 (m, 3H), 2.37 – 2.25 (m, 2H), 2.16 – 2.08 (m, 1H), 1.93 – 1.86 (m, 2H), 1.83 – 1.75 (m, 4H), 1.48 (qd, $J = 6.7, 6.4$ Hz, 1H), 1.25 – 1.21 (m, 1H), 1.19 (s, 3H), 1.16 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 1.05 – 0.98 (m, 7H), 0.93 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.84 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

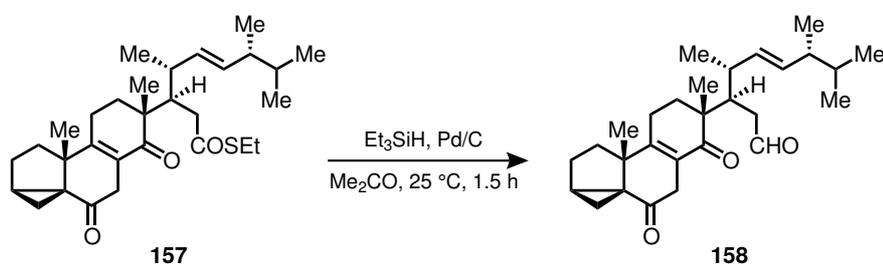
$^{13}\text{C-NMR}$: (126 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 208.1, 202.4, 199.1, 158.6, 135.7, 131.7, 128.0, 48.1, 47.1, 43.5, 43.1, 40.8, 40.1, 37.2, 37.1, 36.9, 33.2, 32.9, 32.7, 26.5, 23.5, 23.4, 22.6, 22.3, 20.2, 19.9, 19.0, 17.6, 14.7, 14.3.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2959 (m), 2928 (m), 2871 (m), 1691 (s), 1663 (m), 1631 (w), 1455 (m), 1365 (m), 1297 (w), 1262 (m), 1156 (w), 1019 (m), 970 (w), 884 (w), 810 (m).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{SNa}^+$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 507.2903, gef.: 507.2919.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{22} = +8.1$ ($c = 1.02$, CHCl_3).

(22*E*)-3 α ,5-Cyclo-6,14-dioxo-14,15-seco-5 α -ergosta-8,22-dien-15-al (**158**)



Et_3SiH (1.54 mL, 9.67 mmol, 4.0 Äq.) und Pd/C (10% *w/w*, 257 mg, 242 μmol , 0.1 Äq.) wurden zu einer Lösung des Thioesters **157** (1.17 g, 2.42 mmol, 1.0 Äq.) in Aceton (12 mL) bei 25 °C gegeben. Nach 90 min Rühren bei 25 °C wurde das Reaktionsgemisch mit Aceton (20 mL) verdünnt, über Celite[®] filtriert und mit Aceton (2 \times 10 mL) gespült. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeengt und der Aldehyd **158** (1.03 g, 2.42 mmol, quant.) als gelbes Öl erhalten, das ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wurde. Ein kleiner Teil wurde per Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 3:1) aufgereinigt und ergab analytisch reinen Aldehyd **158** als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.32$ (*n*Hexan/EtOAc 3:1).

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 9.55 (t, $J = 1.0$ Hz, 1H), 5.31 – 5.21 (m, 2H), 3.34 (dd, $J = 21.1, 1.6$ Hz, 1H), 2.79 (dt, $J = 21.1, 3.4$ Hz, 1H), 2.64 – 2.45 (m,

4H), 2.40 – 2.24 (m, 3H), 2.17 – 2.08 (m, 1H), 1.96 – 1.84 (m, 2H), 1.83 – 1.74 (m, 4H), 1.46 (qd, $J = 6.8, 6.5$ Hz, 1H), 1.26 – 1.20 (m, 1H), 1.19 (s, 3H), 1.02 – 0.99 (m, 4H), 0.96 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.92 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.83 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

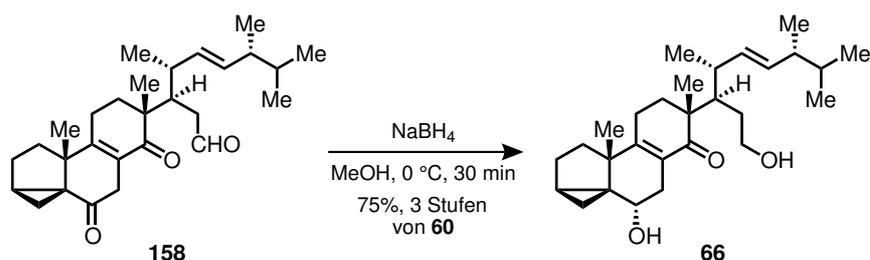
^{13}C -NMR: (126 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 207.8, 202.6, 200.8, 159.3, 135.6, 131.8, 127.9, 48.3, 47.1, 43.5, 43.2, 40.8, 37.5, 37.1, 36.7, 36.6, 33.2, 32.9, 32.3, 26.4, 23.3, 22.5, 22.5, 20.2, 19.8, 19.5, 17.6, 14.2.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2958 (s), 2926 (s), 2870 (m), 1724 (m), 1694 (s), 1660 (s), 1456 (m), 1365 (m), 1297 (m), 1219 (w), 1157 (m), 1012 (w), 973 (w), 937 (w), 880 (w), 812 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 447.2870, gef.: 447.2878.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +12.6$ ($c = 1.01$, CHCl_3).

(22*E*)-6 α ,15-Dihydroxy-3 α ,5-cyclo-14,15-seco-5 α -ergosta-8,22-dien-14-on (**66**)



NaBH_4 (457 mg, 12.1 mmol, 5.0 Äq.) wurde portionsweise zu einer Lösung des Aldehyds **158** (1.03 g, 2.42 mmol, 1.0 Äq.) in MeOH (24 mL) bei 0 °C gegeben. Nach 30 min Rühren bei 0 °C wurde HCl (1 m wässr., 10 mL) vorsichtig zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde über 30 min auf 25 °C erwärmen gelassen. Es wurde mit H_2O (10 mL) verdünnt und mit EtOAc (3 \times 30 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit NaCl (ges. wässr., 50 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 3:1 \rightarrow 2:1 \rightarrow 1:1) ergab Diol **66** (778 mg, 1.82 mmol, 75% über drei Stufen) als farblosen Schaum.

DC: $R_f = 0.30$ (*n*Hexan/EtOAc 1:1).

^1H -NMR: (500 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 5.35 (dd, $J = 15.3, 8.2$ Hz, 1H), 5.22 (dd, $J = 15.3, 8.1$ Hz, 1H), 4.10 (dd, $J = 10.2, 5.5$ Hz, 1H), 3.42 (ddd, $J = 10.3, 9.0, 6.0$ Hz, 1H), 3.34 – 3.23 (m, 1H), 3.09 (dd, $J = 16.5, 5.5$ Hz, 1H), 2.45 – 2.25 (m, 2H), 2.25 – 2.07 (m, 4H), 1.92 – 1.73 (m, 3H), 1.71 – 1.55 (m, 4H), 1.54 – 1.39 (m, 3H), 1.33 – 1.25 (m, 1H), 1.18 (s, 3H), 1.16 – 1.09 (m, 1H), 0.99 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.99 (s, 3H), 0.90 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.86 – 0.83 (m, 1H), 0.82

(d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.80 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.41 (t, $J = 4.4$ Hz, 1H).

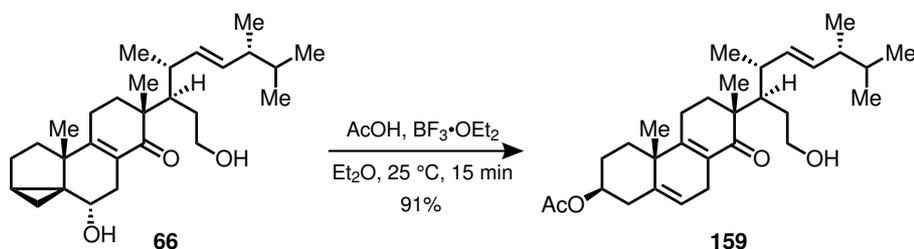
$^{13}\text{C-NMR}$: (126 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 204.3, 159.3, 134.8, 132.6, 129.4, 63.6, 63.5, 49.6, 47.6, 43.4, 41.7, 38.2, 37.6, 33.3, 33.2, 32.1, 31.7, 29.0, 26.1, 23.2, 22.7, 22.6, 20.2, 19.9, 19.8, 18.0, 17.6, 6.8.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3395 (br w), 2957 (s), 2921 (s), 2871 (m), 1735 (w), 1653 (m), 1456 (m), 1371 (m), 1275 (w), 1210 (m), 1121 (w), 1039 (m), 983 (w), 869 (w), 769 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{Na}^+$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 451.3183, gef.: 451.3184.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +19.1$ ($c = 1.03$, CHCl_3).

(22*E*)-15-Hydroxy-14-oxo-14,15-secoergosta-5,8,22-trien-3 β -ylacetat (**159**)



AcOH (2.8 mL, 49.0 mmol, 175 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$) und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (2.8 mL, 22.4 mmol, 80 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$) wurden zu einer Lösung des Diols **66** (120 mg, 280 μmol , 1.0 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$) in Et_2O (5.6 mL) bei 25 $^\circ\text{C}$ gegeben. Nach 15 min Rühren bei 25 $^\circ\text{C}$ wurde das Reaktionsgemisch mit Et_2O (10 mL) verdünnt und vorsichtig zu NaHCO_3 (ges. wässr., 20 mL) gegeben. Die wässr. Phase wurde mit Et_2O (2×10 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen nacheinander mit NaHCO_3 (5% w/w in H_2O , 2×20 mL) und NaCl (ges. wässr., 20 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, $n\text{Hexan}/\text{EtOAc}$ 4:1 \rightarrow 3:1 \rightarrow 2:1) ergab Acetat **159** (120 mg, 255 μmol , 91%) als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.28$ ($n\text{Hexan}/\text{EtOAc}$ 2:1).

$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 5.56 (p, $J = 2.2$ Hz, 1H), 5.36 (dd, $J = 15.3$, 8.1 Hz, 1H), 5.24 (dd, $J = 15.3$, 8.1 Hz, 1H), 4.63 (tt, $J = 11.6$, 4.8 Hz, 1H), 3.49 (td, $J = 9.4$, 6.0 Hz, 1H), 3.37 (td, $J = 9.4$, 6.5 Hz, 1H), 2.82 (dt, $J = 22.7$, 3.0 Hz, 1H), 2.75 – 2.68 (m, 1H), 2.44 (ddd, $J = 12.8$, 5.1, 2.1 Hz, 1H), 2.42 – 2.33 (m, 3H), 2.33 – 2.26 (m, 1H), 2.18 (dt, $J = 13.8$, 5.3 Hz, 1H), 2.05 (s, 3H), 1.99 (dt, $J = 12.1$, 3.2 Hz, 1H), 1.94 (dt, $J = 13.2$, 3.7 Hz, 1H), 1.88 (qd, $J = 6.8$, 6.6 Hz, 1H), 1.80 (td, $J = 5.2$, 2.7 Hz, 1H), 1.77 – 1.67 (m, 2H), 1.64 – 1.44 (m, 5H), 1.26 (s, 3H), 1.03 (s, 3H), 1.01 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.92 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.84 (d,

$J = 6.7 \text{ Hz, 3H}$), 0.81 (d, $J = 6.8 \text{ Hz, 3H}$).

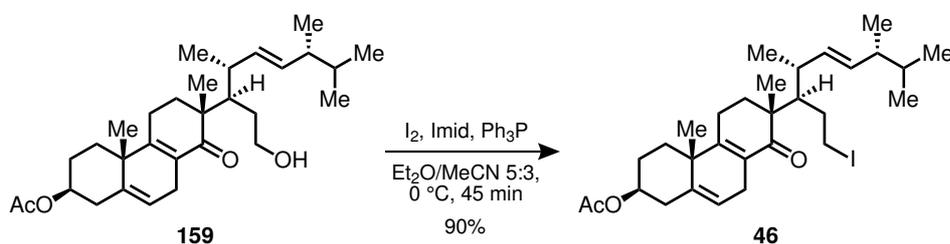
$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 204.4, 170.6, 157.4, 135.3, 134.8, 132.6, 127.3, 121.0, 73.1, 63.7, 47.7, 43.5, 42.1, 39.3, 38.4, 37.9, 34.6, 33.3, 31.7, 29.3, 27.8, 25.1, 23.1, 22.5, 21.5, 21.4, 20.2, 20.2, 19.9, 17.7.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2955 (s), 2921 (s), 2851 (m), 1733 (m), 1660 (m), 1627 (w), 1457 (m), 1375 (m), 1242 (m), 1031 (m), 885 (w), 763 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{Na}^+$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 493.3288, gef.: 493.3280.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +44.2$ ($c = 1.00$, CHCl_3).

(22*E*)-15-Iodo-14-oxo-14,15-secoergosta-5,8,22-trien-3 β -ylacetat (**46**)



Ph_3P (58.6 mg, 223 μmol , 1.4 \AA q.) und Imidazol (16.3 mg, 239 μmol , 1.5 \AA q.) wurden zu einer Lösung des Alkohols **159** (75.1 mg, 160 μmol , 1.0 \AA q.) in $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (5:3, 1.6 mL) bei 25 °C gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt und Iod (60.7 mg, 239 μmol , 1.5 \AA q.) portionsweise zugegeben. Nach 45 min Rühren bei 0 °C unter Ausschluss von Licht wurde mit Et_2O (10 mL) verdünnt und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ges. wässr., 10 mL) hinzugegeben. Die wässr. Phase wurde mit Et_2O ($2 \times 5 \text{ mL}$) extrahiert und die vereinigten org. Phasen nacheinander mit CuSO_4 (10% w/w in H_2O , 10 mL), H_2O (10 mL) und NaCl (ges. wässr., 10 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, $n\text{Hexan}/\text{EtOAc}$ 12:1 \rightarrow 9:1) ergab Iodid **46** (83.4 mg, 144 μmol , 90%) als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.43$ ($n\text{Hexan}/\text{EtOAc}$ 4:1).

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 5.56 (p, $J = 2.4 \text{ Hz, 1H}$), 5.31 (dd, $J = 15.4, 7.2 \text{ Hz, 1H}$), 5.25 (dd, $J = 15.4, 7.6 \text{ Hz, 1H}$), 4.62 (tt, $J = 11.3, 4.9 \text{ Hz, 1H}$), 3.10 – 3.00 (m, 2H), 2.83 (dt, $J = 22.3, 2.4 \text{ Hz, 1H}$), 2.71 (ddd, $J = 22.4, 3.5, 1.7 \text{ Hz, 1H}$), 2.49 – 2.26 (m, 5H), 2.20 – 2.09 (m, 1H), 2.04 (s, 3H), 1.97 – 1.66 (m, 8H), 1.55 (td, $J = 13.5, 3.8 \text{ Hz, 1H}$), 1.47 (qd, $J = 6.9, 6.5 \text{ Hz, 1H}$), 1.27 (s, 3H), 1.05 (d, $J = 7.1 \text{ Hz, 3H}$), 1.02 (s, 3H), 0.92 (d, $J = 6.8 \text{ Hz, 3H}$), 0.84 (d, $J = 6.8 \text{ Hz, 3H}$), 0.82 (d, $J = 6.8 \text{ Hz, 3H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (126 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 204.1, 170.6, 157.3, 135.2, 132.2, 127.4, 120.9,

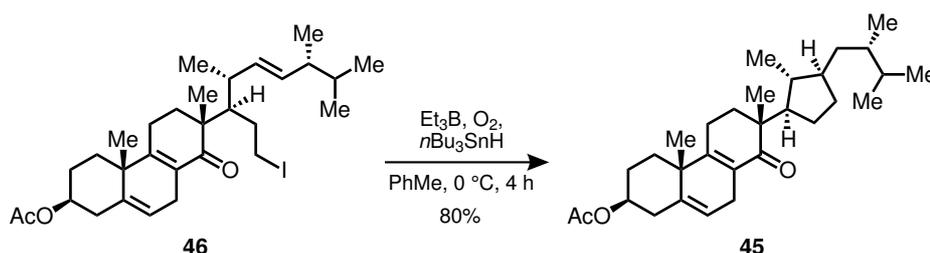
120.9, 73.1, 47.7, 47.0, 43.5, 39.3, 37.9, 37.7, 34.5, 33.2, 31.7, 31.4, 27.8, 25.3, 23.0, 22.5, 21.5, 21.4, 20.2, 20.2, 19.9, 17.8, 8.1.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2955 (m), 2918 (s), 2851 (m), 1734 (m), 1661 (m), 1628 (w), 1458 (m), 1375 (m), 1240 (s), 1030 (m), 756 (m).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{IO}_3\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 603.2306, gef.: 603.2304.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +9.7$ ($c = 1.02$, CHCl_3).

(22*R*)-14-Oxo-15(14→22)-*abeo*-ergosta-5,8-dien-3 β -ylacetat (**45**)



$n\text{Bu}_3\text{SnH}$ (84 μL , 0.32 mmol, 2.2 Äq.) und Et_3B (1.0 M in Hexan, 215 μL , 215 μmol , 1.5 Äq.) wurden zu einer Lösung des Iodids **46** (83.4 mg, 144 μmol , 1.0 Äq.) in PhMe (5.7 mL) bei 0 °C gegeben. Sauerstoff (0.5 mL) wurde über eine Spritze in die Lösung geleitet und das Reaktionsgemisch für 4 h bei 0 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und säulenchromatographische Aufreinigung (10% KF *w/w* auf Kieselgel, $n\text{Hexan}/\text{EtOAc}$ 19:1 → 9:1) ergab *abeo*-Steroid **45** (52.5 mg, 115 μmol , 80%) als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.44$ ($n\text{Hexan}/\text{EtOAc}$ 4:1).

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 5.55 (p, $J = 2.3$ Hz, 1H), 4.63 (tt, $J = 11.4$, 4.8 Hz, 1H), 2.81 (dt, $J = 22.6$, 2.7 Hz, 1H), 2.76 – 2.64 (m, 1H), 2.50 – 2.35 (m, 3H), 2.34 – 2.23 (m, 1H), 2.04 (s, 3H), 2.01 – 1.89 (m, 4H), 1.75 – 1.59 (m, 4H), 1.55 – 1.33 (m, 6H), 1.32 – 1.27 (m, 1H), 1.25 (s, 3H), 1.06 (dq, $J = 12.6$, 8.4 Hz, 1H), 0.98 (s, 3H), 0.97 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.90 – 0.86 (m, 1H), 0.85 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.76 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.74 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H).

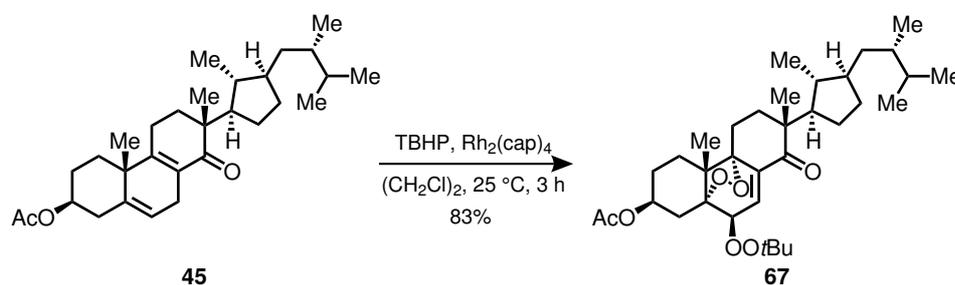
$^{13}\text{C-NMR}$: (126 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 204.0, 170.5, 157.0, 135.4, 127.7, 121.1, 73.1, 48.9, 46.5, 45.8, 41.7, 39.8, 39.2, 37.9, 36.8, 34.3, 32.1, 31.9, 30.3, 27.8, 26.6, 25.1, 22.5, 21.6, 21.5, 20.9, 20.9, 19.9, 16.6, 15.7.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2952 (m), 2870 (m), 1734 (s), 1661 (m), 1631 (w), 1464 (w), 1375 (m), 1239 (s), 1146 (w), 1031 (m), 882 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 477.3339, gef.: 477.3316.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +34.7$ ($c = 1.05$, CHCl_3).

(22*R*)-6β-*tert*-Butylperoxy-5α,9-epidioxy-14-oxo-15(14→22)-*abeo*-ergosta-6-en-3β-ylacetat (**67**)



Dirhodiumtetracaprolactamat (0.4 mg, 0.7 μmol, 0.1 Äq.) und *tert*-Butylhydroperoxid (70% *w/w* in H₂O, 5 μL, 0.03 mmol, 5 Äq.) wurden zu einer Lösung des Diens **45** (3.0 mg, 6.6 μmol, 1.0 Äq.) in 1,2-Dichlorethan (0.6 mL) bei 25 °C gegeben. Nach 3 h Rühren bei 25 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 6:1 → 5:1) ergab *meta*-Endoperoxid **67** (3.1 mg, 5.5 μmol, 83%) als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.40$ (*n*Hexan/EtOAc 4:1).

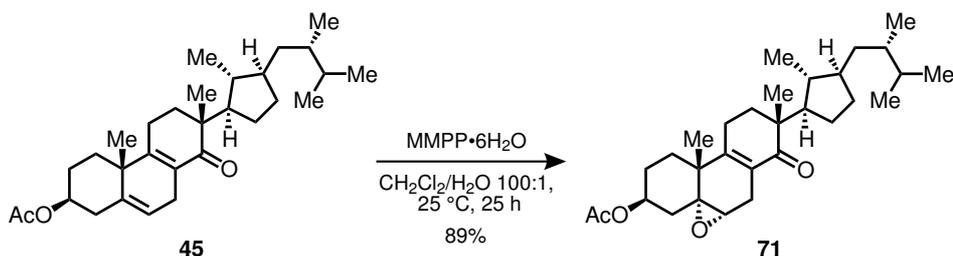
¹H-NMR: (700 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 7.18 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 5.06 (tt, $J = 11.4, 4.3$ Hz, 1H), 4.33 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 2.24 (ddd, $J = 14.5, 4.8, 1.9$ Hz, 1H), 2.18 – 2.09 (m, 2H), 2.08 – 2.02 (m, 4H), 1.95 (td, $J = 14.2, 3.1$ Hz, 1H), 1.90 (dt, $J = 14.7, 3.7$ Hz, 1H), 1.85 – 1.59 (m, 6H), 1.54 – 1.44 (m, 4H), 1.42 – 1.33 (m, 4H), 1.24 (s, 9H), 1.07 (s, 3H), 1.00 (s, 3H), 0.90 – 0.87 (m, 1H), 0.85 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.80 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.75 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.73 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

¹³C-NMR: (176 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 202.2, 170.5, 136.8, 135.8, 87.1, 85.9, 82.6, 81.3, 69.4, 53.9, 49.5, 47.3, 46.1, 41.9, 39.8, 36.8, 31.3, 31.2, 30.3, 28.0, 27.8, 26.6, 26.1, 25.7, 24.5, 21.5, 21.0, 20.5, 20.2, 16.5, 15.9, 15.7.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2956 (s), 2930 (s), 2871 (m), 1738 (s), 1687 (m), 1619 (w), 1464 (m), 1364 (m), 1240 (s), 1015 (m).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für C₃₄H₅₄O₇Na⁺ [M + Na]⁺: 597.3762, gef.: 597.3752.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{24} = +118.4$ ($c = 0.14$, CHCl₃).

(22*R*)-5 α ,6 α -Epoxy-14-oxo-15(14 \rightarrow 22)-abeo-ergosta-5,8-dien-3 β -ylacetat (**71**)

Magnesiumbis(monoperoxyphthalat) Hexahydrat (80% *w/w*, 75.4 mg, 122 μmol , 1.1 Äq.) wurde zu einer Lösung des Diens **45** (50.4 mg, 111 μmol , 1.0 Äq) in CH_2Cl_2 (2.2 mL) und H_2O (15 μL) bei 25 °C gegeben. Nach 24 h Rühren bei 25 °C wurde das Reaktionsgemisch mit CH_2Cl_2 (10 mL) verdünnt und zu Na_2SO_3 (10% *w/w* in H_2O , 10 mL) gegeben. Die wässr. Phase wurde mit CH_2Cl_2 (2 \times 5 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen nacheinander mit NaHCO_3 (ges. wässr., 10 mL) und NaCl (ges. wässr., 10 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/*EtOAc* 4:1 \rightarrow 3:1) ergab Epoxid **71** (46.3 mg, 98.4 μmol , 89%) als kristallinen Feststoff.

Smp.: 132 – 134 °C (CHCl_3).

DC: $R_f = 0.53$ (*n*Hexan/*EtOAc* 2:1).

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 4.98 (tt, $J = 11.4, 4.9$ Hz, 1H), 3.16 (dd, $J = 2.2, 1.3$ Hz, 1H), 3.01 – 2.95 (m, 1H), 2.44 – 2.31 (m, 2H), 2.23 (dd, $J = 12.9, 11.8$ Hz, 1H), 2.17 – 2.06 (m, 2H), 2.02 (s, 3H), 2.01 – 1.96 (m, 1H), 1.94 – 1.79 (m, 3H), 1.73 – 1.56 (m, 4H), 1.51 – 1.43 (m, 2H), 1.43 – 1.22 (m, 5H), 1.19 (s, 3H), 1.07 – 1.00 (m, 1H), 0.98 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.92 (s, 3H), 0.89 – 0.86 (m, 1H), 0.84 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.75 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.73 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

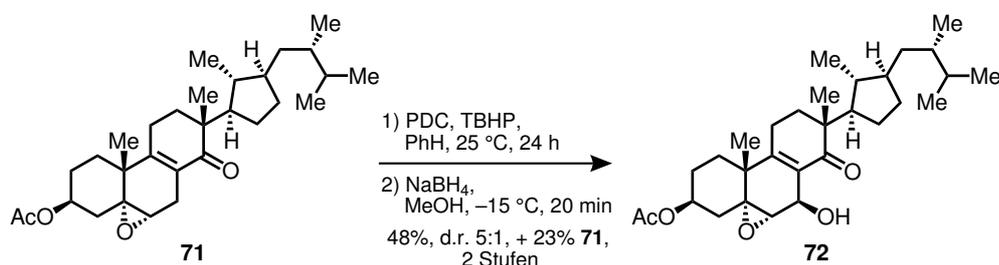
$^{13}\text{C-NMR}$: (126 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 204.0, 170.3, 156.4, 124.8, 70.7, 62.7, 58.4, 47.9, 46.6, 45.7, 41.6, 39.9, 39.8, 36.8, 35.5, 32.4, 32.0, 30.3, 29.2, 26.8, 26.6, 24.0, 22.3, 21.4, 21.0, 20.9, 20.5, 19.5, 16.6, 15.7.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954 (s), 2870 (m), 1735 (s), 1661 (m), 1634 (w), 1464 (m), 1377 (m), 1364 (m), 1240 (s), 1040 (m).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{Na}^+$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 493.3288, gef.: 493.3278.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{22} = -22.9$ ($c = 0.99$, CHCl_3).

(22*R*)-5 α ,6 α -Epoxy-7 β -hydroxy-14-oxo-15(14 \rightarrow 22)-abeo-ergosta-5,8-dien-3 β -ylacetat (**72**)



Pyridiniumdichromat (79.9 mg, 212 μ mol, 10 Äq.), Celite[®] (10 mg) und *tert*-Butylhydroperoxid (5.5 M in Dekan, 193 μ L, 1.06 mmol, 50 Äq.) wurden zu einer Lösung des Epoxids **71** (10.0 mg, 21.2 μ mol, 1.0 Äq.) in PhH (1.0 mL) bei 25 °C gegeben. Nach 24 h Rühren bei 25 °C wurde das Reaktionsgemisch mit EtOAc (5 mL) verdünnt, über Celite[®] filtriert und mit EtOAc (2 \times 3 mL) gespült. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck aufkonzentriert und das so erhaltene, instabile Diketon ohne weitere Aufreinigung direkt umgesetzt.

Der Rückstand wurde in MeOH (1.0 mL) gelöst, auf -15 °C gekühlt und mit NaBH₄ (8.0 mg, 0.21 mmol, 10 Äq.) versetzt. Nach 20 min Rühren bei -15 °C wurde HCl (1 M wässr., 3 mL) vorsichtig zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde über 30 min auf 25 °C erwärmen gelassen. Es wurde mit H₂O (5 mL) verdünnt und die wässr. Phase mit EtOAc (3 \times 10 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit NaCl (ges. wässr., 10 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 3:1 \rightarrow 3:2 \rightarrow 1:1) ergab 3-Acetylstrophasterol A (**72**) (5.0 mg, 10 μ mol, 48%, über 2 Stufen, d.r. 5:1, bestimmt durch Integration der 6-H Signale δ [ppm] = 3.24 (Hauptdiastereomer) und 3.35 (Nebendiastereomer) im ¹H-NMR des Rohprodukts) als farbloses Öl und nicht umgesetztes Epoxid **71** (2.3 mg, 4.9 μ mol, 23%). Die Epimere konnten durch präparative Dünnschichtchromatographie (*n*Hexan/EtOAc 3:2, zweimaliges Entwickeln) getrennt werden.

Spektroskopische Daten des 7 β -Alkohols **72**:

DC: R_f = 0.36 (*n*Hexan/EtOAc 3:2).

¹H-NMR: (700 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 4.98 (tt, J = 11.0, 4.9 Hz, 1H), 4.88 (d, J = 14.1 Hz, 1H), 3.24 (s, 1H), 2.84 (dd, J = 14.1, 2.4 Hz, 1H), 2.45 – 2.37 (m, 1H), 2.30 (dd, J = 13.0, 11.8 Hz, 1H), 2.22 (dt, J = 18.7, 3.4 Hz, 1H), 2.12 (d, J = 12.1 Hz, 1H), 2.08 – 1.98 (m, 4H), 1.93 – 1.85 (m, 2H), 1.79 (dt, J = 13.3, 2.3 Hz, 1H), 1.75 – 1.60 (m, 4H), 1.51 – 1.44 (m, 1H), 1.43 – 1.22 (m, 9H), 1.09 – 1.02 (m, 1H), 1.00 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 0.96 (s, 3H), 0.91 – 0.87 (m, 1H), 0.86 (d, J = 6.7 Hz, 3H),

0.77 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.75 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 205.6, 170.3, 159.3, 128.3, 70.7, 63.2, 62.3, 59.5, 47.8, 46.6, 45.8, 41.7, 39.8 (2C), 36.8, 35.2, 32.3, 32.0, 30.4, 29.2, 26.8, 26.6, 22.3, 22.3, 21.4, 20.9, 20.9, 19.2, 16.6, 15.8.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3491 (br w), 2955 (s), 2871 (m), 1737 (m), 1658 (m), 1465 (w), 1377 (m), 1364 (m), 1240 (s), 1037 (m).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 509.3237, gef.: 509.3230.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -13.5$ ($c = 0.16$, CHCl_3).

Spektroskopische Daten des 7α -Alkohols *7-epi-72*:

DC: $R_f = 0.37$ ($n\text{Hexan}/\text{EtOAc}$ 3:2).

$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 5.00 (tt, $J = 11.6, 4.9$ Hz, 1H), 4.86 (s, 1H), 4.54 (s, 1H), 3.35 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 2.47 – 2.39 (m, 1H), 2.31 – 2.23 (m, 1H), 2.22 – 2.11 (m, 2H), 2.06 – 1.96 (m, 4H) 1.88 – 1.82 (m, 2H), 1.78 – 1.70 (m, 1H), 1.70 – 1.58 (m, 4H), 1.49 – 1.43 (m, 1H), 1.42 – 1.24 (m, 6H), 1.17 (s, 3H), 1.09 – 1.03 (m, 1H), 1.00 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.94 (s, 3H), 0.90 – 0.87 (m, 1H), 0.85 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.76 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.74 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

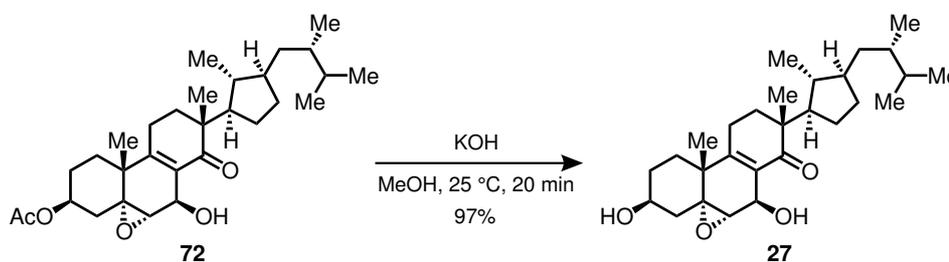
$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 207.5, 170.3, 158.7, 128.1, 70.6, 65.0, 62.0, 61.2, 48.0, 46.5, 46.3, 41.7, 40.8, 39.8, 36.7, 35.3, 32.0, 31.8, 30.3, 29.0, 26.7, 26.3, 22.5, 21.5, 21.4, 21.0 (2C), 19.1, 16.6, 15.7.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3502 (br w), 2955 (s), 2932 (m), 2871 (m), 1736 (s), 1645 (m), 1465 (w), 1364 (m), 1239 (s), 1033 (m).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 509.3237, gef.: 509.3229.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -38.2$ ($c = 0.05$, CHCl_3).

Strophasterol A (**27**)



KOH (5% w/w in MeOH, 0.5 mL) wurde zu 3-Acetylstrophasterol A (**72**) (2.6 mg, 5.5 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) bei 25 $^\circ\text{C}$ gegeben. Nach 20 min Rühren bei 25 $^\circ\text{C}$ wurde das Reaktionsgemisch mit H_2O (2 mL) verdünnt, mit HCl (0.5 M in H_2O) neutralisiert und die wässr. Phase mit EtOAc (3 \times 5 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit NaCl (ges. wässr.,

5 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 9:1) ergab Strophasterol A (**27**) (2.4 mg, 5.4 μmol , 98%) als kristallinen Feststoff.

Smp.: 97 – 99 °C (CHCl_3).

DC: $R_f = 0.41$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 9:1).

$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 4.87 (d, $J = 14.0$ Hz, 1H), 3.96 (tt, $J = 10.6$, 5.0 Hz, 1H), 3.24 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 2.86 (d, $J = 14.0$ Hz, 1H), 2.40 (ddd, $J = 18.0$, 9.8, 4.8 Hz, 1H), 2.26 – 2.17 (m, 2H), 2.05 – 2.00 (m, 2H), 1.93 – 1.85 (m, 2H), 1.76 – 1.69 (m, 3H), 1.68 – 1.65 (m, 1H), 1.64 – 1.62 (m, 1H), 1.53 – 1.49 (m, 1H), 1.47 (ddd, $J = 13.1$, 7.6, 5.1 Hz, 1H), 1.40 – 1.35 (m, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.31 – 1.26 (m, 2H), 1.08 – 1.02 (m, 1H), 0.99 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.95 (s, 3H), 0.90 – 0.87 (m, 1H), 0.85 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.76 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.74 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 205.7, 159.6, 128.2, 68.4, 63.2, 62.7, 59.5, 47.6, 46.5, 45.8, 41.6, 39.7 (2C), 38.9, 36.7, 32.3, 32.0, 30.5, 30.2, 29.3, 26.5, 22.4, 22.3, 21.0 (2C), 19.1, 16.5, 15.7.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3935 (br w), 2952 (s), 2933 (s), 2870 (m), 1658 (m), 1464 (m), 1377 (m), 1061 (w), 1037 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 467.3132, gef.: 467.3128.

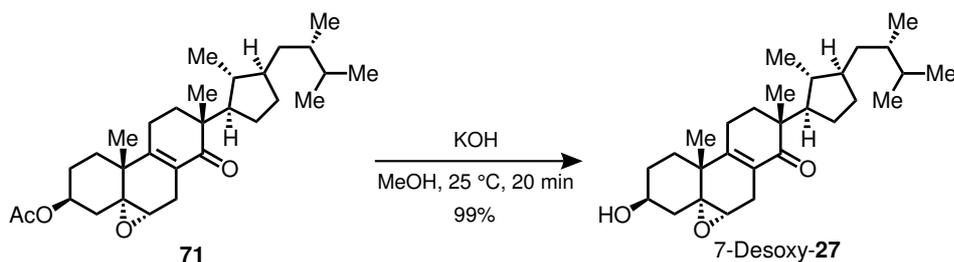
Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +3.8$ ($c = 0.21$, MeOH).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[27]

Tabelle 7. Vergleich der NMR-Daten von Strophasterol A (**27**) mit der Literatur.^[27]

#	Natürlich ^[27]		Synthetisch	
	¹ H-NMR ^a	¹³ C-NMR ^b	¹ H-NMR ^c	¹³ C-NMR ^d
1	1.70 m, 1.84 m	29.2	1.70 m, 1.84 m	29.2
2	1.69 m, 1.99 m	30.4	1.69 m, 1.99 m	30.4
3	3.94 m	68.2	3.94 tt (10.6, 5.0)	68.3
4	1.48 m, 2.19 m	38.8	1.49 m, 2.20 m	38.8
5	-	62.5	-	62.6
6	3.21 d (2.7)	59.4	3.22 d (2.1)	59.4
7	4.84 m	63.0	4.85 d (14.0)	63.0
8	-	128.1	-	128.1
9	-	159.5	-	159.5
10	-	39.60	-	39.61
11	2.19 m	22.2	2.19 m	22.2
	2.39 ddd (16.0, 10.0, 5.0)		2.38 ddd (18.0, 9.8, 4.8)	
12	1.65 m, 2.00 m	32.1	1.65 m; 2.00 m	32.2
13	-	45.6	-	45.7
14	-	205.5	-	205.6
15	1.03 m, 1.73 m	31.8	1.03 m, 1.72 m	31.9
16	1.27 m, 1.37 m	26.4	1.27 m, 1.37 m	26.4
17	1.88 m	47.7	1.88 m	47.5
18	0.93 s	19.0	0.93 s	19.0
19	1.31 s	22.3	1.31 s	22.3
20	1.25 m	41.5	1.25 m	41.5
21	0.97 d (6.7)	20.8	0.97 d (6.5)	20.8
22	1.36 m	46.4	1.36 m	46.4
23	1.44 m	39.58	1.45 ddd (13.1, 7.6, 5.1)	39.61
	0.86 m		0.86 m	
24	1.36 m	36.7	1.36 m	36.6
24 ¹	0.74 d (6.7)	15.6	0.74 d (6.8)	15.6
25	1.60 m	30.2	1.60 m	30.1
26	0.72 d (6.7)	16.4	0.72 d (6.9)	16.4
27	0.83 d (7.0)	20.7	0.83 d (6.8)	20.8

Alle Verschiebungen sind in ppm angegeben. Kopplungskonstanten stehen in Klammern und sind in Hz angegeben. m = Zentriertes Multiplett. Alle Spektren wurden in CDCl₃ aufgenommen und auf das Restlösungsmittelsignal bei $\delta_{\text{H}} = 7.24$ ppm bzw. $\delta_{\text{C}} = 77.0$ ppm kalibriert. ^a Bei 500 MHz aufgenommen. ^b Bei 125 MHz aufgenommen. ^c Bei 700 MHz aufgenommen. ^d Bei 176 MHz aufgenommen.

7-Desoxystrophasterol A (7-Desoxy-**27**)

Kaliumhydroxid (5% *w/w* in MeOH, 0.8 mL) wurde zu Epoxid **71** (10.0 mg, 21.2 μmol , 1.0 \AA q.) bei 25 °C gegeben. Nach 20 min Rühren bei 25 °C wurde das Reaktionsgemisch mit H_2O (2 mL) verdünnt, mit HCl (0.5 M in H_2O) neutralisiert und die wässr. Phase mit EtOAc ($3 \times 5 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit NaCl (ges. wässr., 10 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 9:1) ergab 7-Desoxystrophasterol A (7-Desoxy-**27**) (8.9 mg, 21 μmol , 99%) als kristallinen Feststoff.

Smp.: 104 – 106 °C (CHCl_3).

DC: $R_f = 0.34$ (*n*Hexan/EtOAc 2:1).

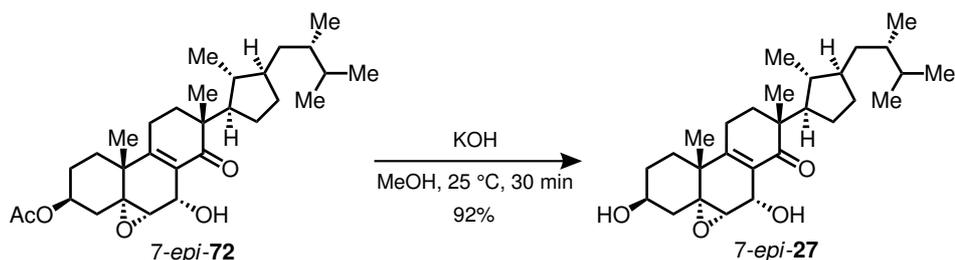
$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 3.97 (tt, $J = 11.3, 4.8 \text{ Hz}$, 1H), 3.20 – 3.15 (m, 1H), 2.99 (dt, $J = 19.1, 2.6 \text{ Hz}$, 1H), 2.44 – 2.35 (m, 2H), 2.20 – 2.11 (m, 2H), 2.05 – 1.97 (m, 2H), 1.95 – 1.88 (m, 1H), 1.85 (dt, $J = 13.2, 3.6 \text{ Hz}$, 1H), 1.77 (td, $J = 13.4, 3.9 \text{ Hz}$, 1H), 1.74 – 1.57 (m, 6H), 1.50 – 1.43 (m, 2H), 1.43 – 1.34 (m, 2H), 1.33 – 1.24 (m, 2H), 1.19 (s, 3H), 1.07 – 1.01 (m, 1H), 0.99 (d, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 3H), 0.93 (s, 3H), 0.90 – 0.86 (m, 1H), 0.85 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H), 0.76 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 204.0, 156.7, 124.8, 68.3, 63.1, 58.5, 47.9, 46.6, 45.7, 41.6, 39.9, 39.8, 39.2, 36.8, 32.5, 32.0, 30.6, 30.4, 29.4, 26.6, 24.0, 22.3, 21.0, 20.9, 20.6, 19.6, 16.6, 15.7.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3400 (br), 2954 (s), 2932 (s), 2870 (m), 1660 (m), 1458 (m), 1378 (w), 1061 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 451.3183, gef.: 451.3172.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -18.8$ ($c = 0.60$, CHCl_3).

7-*epi*-Strophasterol A (7-*epi*-**27**)

Kaliumhydroxid (5% *w/w* in MeOH, 0.8 mL) wurde zu Acetat 7-*epi*-**72** (4.5 mg, 9.2 μmol , 1.0 Äq.) bei 25 °C gegeben. Nach 30 min Rühren bei 25 °C wurde das Reaktionsgemisch mit H₂O (2 mL) verdünnt, mit HCl (0.5 M in H₂O) neutralisiert und die wässr. Phase mit EtOAc (3 \times 5 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit NaCl (ges. wässr., 5 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, CH₂Cl₂/MeOH 9:1) ergab 7-*epi*-Strophasterol A (7-*epi*-**27**) (3.8 mg, 8.5 μmol , 92%) als kristallinen Feststoff.

DC: $R_f = 0.41$ (CH₂Cl₂/MeOH 9:1).

¹H-NMR: (700 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 4.85 (s, 1H), 4.54 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 4.00 (tt, $J = 11.3, 5.6$ Hz, 1H), 3.34 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 2.43 (dddd, $J = 18.8, 9.6, 5.2, 2.2$ Hz, 1H), 2.23 – 2.15 (m, 2H), 2.06 – 1.97 (m, 3H), 1.86 – 1.71 (m, 3H), 1.70 – 1.59 (m, 4H), 1.52 – 1.44 (m, 2H), 1.41 – 1.34 (m, 3H), 1.30 – 1.26 (m, 2H), 1.16 (s, 3H), 1.06 (dq, $J = 12.5, 8.3$ Hz, 1H), 1.00 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.95 (s, 3H), 0.90 – 0.87 (m, 1H), 0.86 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.77 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.75 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

¹³C-NMR: (176 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 207.5, 159.0, 128.1, 68.2, 65.1, 62.4, 61.3, 48.1, 46.5, 46.4, 41.7, 40.7, 39.8, 39.0, 36.8, 32.0, 31.8, 30.5, 30.4, 29.3, 26.4, 22.5, 21.6, 21.0, 20.9, 19.2, 16.6, 15.8.

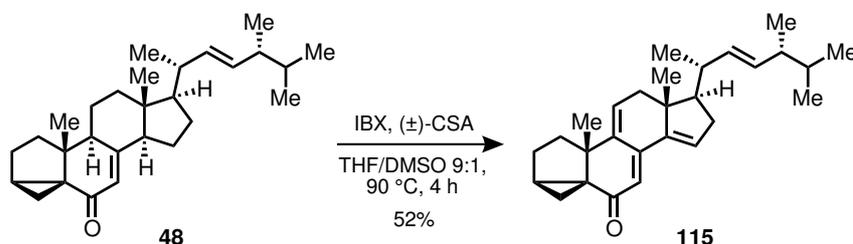
IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3445 (br w), 2954 (s), 2926 (s), 2870 (m), 1646 (m), 1457 (m), 1376 (w), 1259 (w), 1087 (w), 1064 (w), 1042 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für C₂₈H₄₄O₄Na⁺ [M + Na]⁺: 467.3132, gef.: 467.3125.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{24} = -45.2$ ($c = 0.14$, CHCl₃).

4.3 Zu Aplysiasecosterol A, Leptosterol A, Ganoderin A und Pinnisterol D

(22*E*)-3 α ,5-Cyclo-5 α -ergosta-7,9(11),14,22-tetraen-6-on (**115**)



2-Iodoxybenzoesäure (12.6 g, 45.0 mmol, 3.0 Äq.) und (±)-Campher-10-sulfonsäure (1.74 g, 7.50 mmol, 0.5 Äq.) wurden zu einer Lösung des Enons **48** (5.91 g, 15.0 mmol, 1.0 Äq.) in THF/DMSO (9:1, 150 mL) bei 25 °C in einem Druckgefäß gegeben. Das Gefäß wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch für 4 h bei 90 °C gerührt. Es wurde auf 25 °C abkühlen gelassen, mit EtOAc (100 mL) verdünnt, über Celite[®] filtriert und mit EtOAc (2 × 30 mL) gespült. Das Filtrat wurde nacheinander mit NaHCO₃ (ges. wässr., 3 × 100 mL) und NaCl (ges. wässr., 100 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 19:1) ergab Tetraenon **115** (3.05 g, 7.81 mmol, 52%) als gelben kristallinen Feststoff.

Smp.: 109 – 111 °C (CHCl₃).

DC: $R_f = 0.40$ (*n*Hexan/EtOAc 6:1).

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 6.31 – 6.28 (m, 1H), 6.28 (s, 1H), 6.14 (dt, $J = 7.1, 2.0$ Hz, 1H), 5.30 (dd, $J = 15.3, 7.8$ Hz, 1H), 5.20 (dd, $J = 15.3, 8.5$ Hz, 1H), 2.55 (dd, $J = 17.5, 7.1$ Hz, 1H), 2.38 (ddd, $J = 18.0, 7.7, 3.6$ Hz, 1H), 2.30 – 2.22 (m, 2H), 2.15 (dd, $J = 13.9, 7.3$ Hz, 1H), 2.11 – 2.03 (m, 1H), 1.92 – 1.85 (m, 1H), 1.83 – 1.69 (m, 4H), 1.64 (dd, $J = 12.6, 7.2$ Hz, 1H), 1.54 – 1.43 (m, 1H), 1.32 (ddd, $J = 13.7, 12.2, 7.3$ Hz, 1H), 1.23 (s, 3H), 1.05 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.93 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.91 (s, 3H), 0.88 – 0.86 (m, 1H), 0.84 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H).

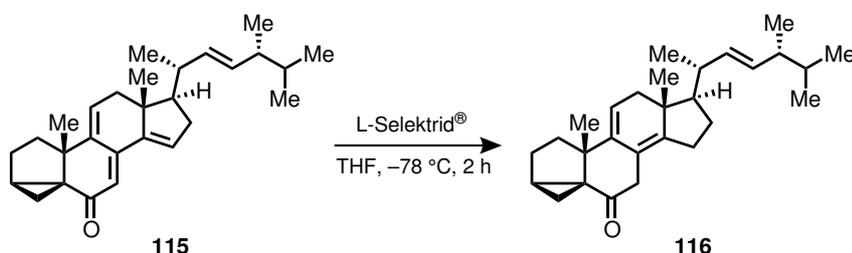
¹³C-NMR: (126 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 197.4, 146.7, 143.3, 137.8, 134.7, 133.1, 128.9, 128.9, 118.7, 57.9, 47.1, 45.3, 42.9, 42.2, 41.8, 39.0, 37.2, 35.9, 33.8, 33.2, 27.6, 26.5, 20.9, 20.1, 19.8, 17.9, 17.7, 12.6.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2956 (s), 2926 (m), 2867 (m), 1645 (s), 1613 (m), 1568 (w), 1455 (m), 1386 (m), 1317 (m), 1176 (m), 971 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $C_{28}H_{38}ONa^+$ $[M + Na]^+$: 413.2815, gef.: 413.2827.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{21} = -119.8$ ($c = 1.03$, $CHCl_3$).

(22*E*)-3 α ,5-Cyclo-5 α -ergosta-8(14),9(11),22-trien-6-on (**116**)



Argon wurde für 30 min durch eine Lösung des Tetraens **115** (4.24 g, 10.9 mmol, 1.0 Äq.) in THF (109 mL) bei 25 °C geleitet. Es wurde auf -78 °C gekühlt und L-Selektid® (1.0 M in THF, 13.0 mL, 13.0 mmol, 1.2 Äq.) über einen Zeitraum von 1 h zugegeben. Nach 1 h Rühren bei -78 °C wurde MeOH (2 mL) zugegeben und auf 0 °C erwärmen gelassen. NaOH (3 M in H₂O, 5 mL) und H₂O₂ (30% *w/w* in H₂O, 5 mL) wurden zugegeben und es wurde auf 25 °C erwärmen gelassen. Nach 15 min Rühren bei 25 °C wurde das Reaktionsgemisch zu NaCl (halbges. wässr., 150 mL) gegeben und die wässr. Phase mit EtOAc (2 × 150 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit NaCl (ges. wässr., 200 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Trien **116** wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt. Analytisch reines Trien **116** konnte durch säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 19:1) als farbloses Öl erhalten werden.

DC: $R_f = 0.38$ (*n*Hexan/EtOAc 9:1).

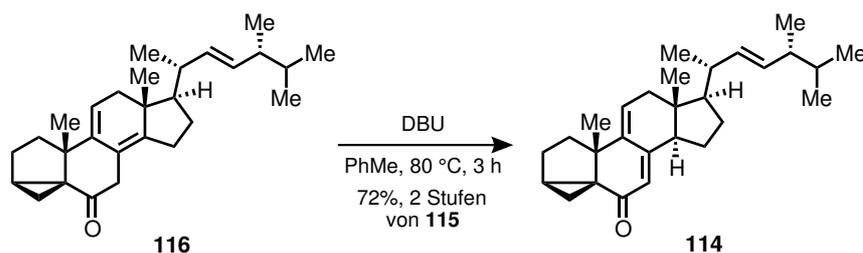
¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 5.44 – 5.36 (m, 1H), 5.30 – 5.14 (m, 2H), 3.24 – 3.11 (m, 2H), 2.39 (dd, $J = 16.6, 6.7$ Hz, 1H), 2.28 – 2.02 (m, 5H), 1.92 – 1.78 (m, 3H), 1.77 – 1.65 (m, 1H), 1.60 (dd, $J = 12.6, 7.3$ Hz, 1H), 1.55 (dd, $J = 8.2, 4.3$ Hz, 1H), 1.50 – 1.33 (m, 3H), 1.23 – 1.15 (m, 4H), 1.06 – 0.98 (m, 4H), 0.93 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.86 – 0.81 (m, 9H).

¹³C-NMR: (176 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 209.5, 148.5, 137.2, 135.5, 132.4, 119.3, 112.9, 57.4, 44.6, 44.1, 43.3, 43.0, 42.2, 39.2, 38.5, 36.5, 33.3, 32.5, 29.4, 26.7, 25.1, 24.8, 21.2, 20.1, 19.8, 17.8, 17.5, 15.3.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2956 (s), 2925 (s), 2870 (m), 1694 (m), 1458 (m), 1367 (m), 1295 (w), 1125 (w), 972 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $C_{28}H_{40}ONa^+$ $[M + Na]^+$: 415.2971, gef.: 415.2976.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{22} = +28.9$ ($c = 1.01$, $CHCl_3$).

(22*E*)-3 α ,5-Cyclo-5 α -ergosta-7,9(11),22-trien-6-on (**114**)

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (550 μL , 3.68 mmol, 6.7 Äq.) wurde zu einer Lösung des Triens **116** (556 μmol , 1.0 Äq.) in PhMe (5.5 mL) bei 25 $^\circ\text{C}$ gegeben und es wurde für 20 min Argon durch die Lösung geleitet. Nach 3 h Rühren bei 80 $^\circ\text{C}$ wurde das Reaktionsgemisch zu NH_4Cl (ges. wässr., 20 mL) gegeben und die wässr. Phase mit EtOAc ($2 \times 20 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden nacheinander mit NH_4Cl (ges. wässr., 20 mL) und NaCl (ges. wässr., 20 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 14:1) ergab Trienon **114** (157 mg, 400 μmol , 72% über zwei Stufen) als kristallinen Feststoff.

Smp.: 137 – 140 $^\circ\text{C}$ (CHCl_3).

DC: $R_f = 0.40$ (*n*Hexan/EtOAc 6:1).

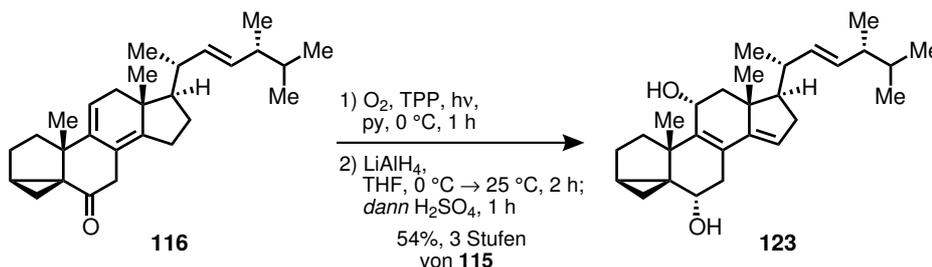
$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 6.07 (dt, $J = 6.8, 2.0 \text{ Hz}$, 1H), 5.82 (s, 1H), 5.26 (dd, $J = 15.3, 7.7 \text{ Hz}$, 1H), 5.17 (dd, $J = 15.4, 8.4 \text{ Hz}$, 1H), 2.54 – 2.45 (m, 2H), 2.27 (d, $J = 17.2 \text{ Hz}$, 1H), 2.15 – 2.03 (m, 2H), 1.92 – 1.71 (m, 5H), 1.70 – 1.62 (m, 2H), 1.56 – 1.32 (m, 5H), 1.22 (s, 3H), 1.03 (d, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 3H), 0.92 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H), 0.86 – 0.79 (m, 7H), 0.66 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 197.2, 154.9, 139.8, 135.1, 132.7, 131.0, 122.3, 56.3, 52.5, 46.2, 43.8, 42.9, 42.8, 42.3, 40.4, 35.8, 35.6, 33.2, 29.6, 28.7, 26.7, 22.9, 20.8, 20.1, 19.8, 17.7, 11.9, 11.8.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2955 (s), 2924 (m), 2870 (m), 1650 (s), 1458 (w), 1367 (w), 1316 (w), 1176 (w), 974 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{ONa}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 415.2971, gef: 415.2983.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +174.4$ ($c = 1.02$, CHCl_3).

(22E)-3 α ,5-Cyclo-5 α -ergosta-8,14,22-trien-6 α ,11 α -diol (**123**)

Tetraphenylporphyrin (101 mg, 162 μ mol, 1.5 mol%) wurde zu einer Lösung des Triens **116** (4.28 g, 10.9 mmol, 1.0 Äq.) in Pyridin (55 mL) bei 25 °C gegeben. Unter Rühren bei 0 °C wurde für 1 h Sauerstoff durch die Lösung geleitet und mit weißem Licht (300 W) bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und Endoperoxid **160** wurde als lilafarbener Feststoff erhalten.

LiAlH₄ (1.35 g, 35.8 mmol, 3.3 Äq.) wurde durch portionsweise Zugabe bei 0 °C in THF (80 mL) suspendiert. Eine Lösung des Endoperoxids **160** in THF (110 mL) wurde über einen Zeitraum von 10 min bei 0 °C zugegeben. Nach 2 h Rühren bei 25 °C wurde auf 0 °C gekühlt, das Reaktionsgemisch vorsichtig mit H₂SO₄ (2.5 M in H₂O, 150 mL) versetzt und 1 h bei 25 °C gerührt. Es wurde mit H₂O (50 mL) verdünnt und die wässr. Phase mit EtOAc (2 \times 150 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden nacheinander mit H₂O (200 mL) und NaCl (ges. wässr., 200 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 9:1 \rightarrow 6:1 \rightarrow 4:1) ergab Allylalkohol **123** (2.40 g, 5.84 mmol, 54% über drei Stufen) als farblosen Schaum.

DC: $R_f = 0.39$ (*n*Hexan/EtOAc 3:1).

¹H-NMR: (700 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 5.45 (dd, $J = 3.1, 2.0$ Hz, 1H), 5.28 (dd, $J = 15.3, 7.7$ Hz, 1H), 5.21 (dd, $J = 15.4, 8.1$ Hz, 1H), 4.42 (t, $J = 5.1$ Hz, 1H), 4.11 (dd, $J = 9.8, 4.6$ Hz, 1H), 2.45 – 2.37 (m, 2H), 2.30 (ddd, $J = 15.1, 10.4, 1.4$ Hz, 1H), 2.27 – 2.21 (m, 2H), 2.05 – 2.00 (m, 1H), 1.97 (dd, $J = 13.2, 6.6$ Hz, 1H), 1.93 (dd, $J = 13.2, 4.9$ Hz, 1H), 1.90 – 1.84 (m, 1H), 1.75 (td, $J = 10.5, 7.6$ Hz, 1H), 1.64 (ddd, $J = 12.0, 7.8, 4.2$ Hz, 1H), 1.61 – 1.57 (m, 2H), 1.48 (dq, $J = 13.4, 6.8$ Hz, 1H), 1.30 – 1.27 (m, 1H), 1.20 (s, 3H), 1.11 (ddd, $J = 11.9, 6.8, 3.7$ Hz, 1H), 1.07 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.92 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.87 (s, 3H), 0.84 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.83 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.75 (dd, $J = 8.3, 5.0$ Hz, 1H), 0.43 (t, $J = 4.5$ Hz, 1H).

¹³C-NMR: (126 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 150.6, 140.7, 135.1, 132.7, 127.0, 120.2, 68.5, 64.0, 57.7, 48.4, 47.9, 46.0, 43.0, 39.1, 38.8, 36.9, 36.5, 33.9, 33.2, 26.3, 23.8, 21.0,

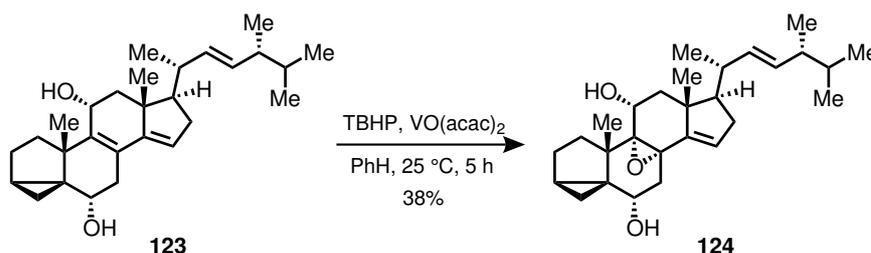
20.2, 20.1, 19.8, 19.0, 17.8, 7.0.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3353 (br s), 2955 (s), 2925 (s), 2870 (m), 1455 (m), 1371 (m), 1276 (w), 1166 (w), 1032 (m), 968 (m).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Na}^+$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 433.3077, gef.: 433.3078.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +55.1$ ($c = 1.02$, CHCl_3).

(22*E*)-8 α ,9-Epoxy-3 α ,5-cyclo-5 α -ergosta-14,22-dien-6 α ,11 α -diol (**124**)



Vanadylacetylacetonat (2.4 mg, 8.9 μmol , 5 mol%) und *tert*-Butylhydroperoxid (5.5 M in Decan, 39 μL , 0.21 mmol, 1.2 Äq.) wurden in PhH (1.0 mL) bei 25 °C gelöst und eine Lösung des Allylalkohols **123** (73.1 mg, 178 μmol , 1.0 Äq.) in PhH (0.8 mL) über einen Zeitraum von 5 min zugegeben. Nach 5 h Rühren bei 25 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und säulenchromatographische Aufreinigung (*n*Hexan/EtOAc, 4:1 \rightarrow 3:1) ergab Vinylepoxid **124** (29.0 mg, 68.0 μmol , 38%) als kristallinen Feststoff.

Smp.: 137 – 140 °C (CH_2Cl_2).

DC: $R_f = 0.33$ (*n*Hexan/EtOAc 3:1).

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, Aceton- d_6); δ [ppm] = 5.80 (dd, $J = 3.1, 1.7$ Hz, 1H), 5.32 (dd, $J = 15.3, 7.7$ Hz, 1H), 5.24 (dd, $J = 15.6, 8.4$ Hz, 1H), 4.39 (ddd, $J = 11.1, 7.5, 5.2$ Hz, 1H), 3.93 (dt, $J = 11.2, 5.8$ Hz, 1H), 3.49 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 3.42 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 2.90 – 2.82 (m, 1H), 2.40 (dd, $J = 13.8, 5.9$ Hz, 1H), 2.30 – 2.21 (m, 1H), 2.18 (ddd, $J = 16.7, 7.7, 3.3$ Hz, 1H), 2.08 – 2.06 (m, 1H), 1.98 (dd, $J = 13.8, 11.0$ Hz, 1H), 1.95 – 1.85 (m, 3H), 1.58 (td, $J = 10.4, 7.8$ Hz, 1H), 1.49 (dq, $J = 13.4, 6.8$ Hz, 1H), 1.43 – 1.37 (m, 2H), 1.32 (s, 3H), 1.28 (td, $J = 8.3, 4.3$ Hz, 1H), 1.04 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 1.03 – 0.97 (m, 1H), 0.94 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.90 (s, 3H), 0.86 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.84 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.71 (dd, $J = 8.1, 4.2$ Hz, 1H), 0.15 (t, $J = 4.1$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (126 MHz, Aceton- d_6); δ [ppm] = 152.3, 136.2, 133.1, 127.2, 68.1, 68.0, 62.7, 59.1, 57.8, 46.8, 46.4, 44.0, 43.7 (2C), 39.6, 38.2, 37.9, 37.1, 35.1, 33.8, 28.3, 21.8, 21.5, 21.1, 20.3, 20.0, 18.1, 7.8.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3405 (br s), 2956 (s), 2927 (s), 2871 (m), 1456 (m), 1372 (m),

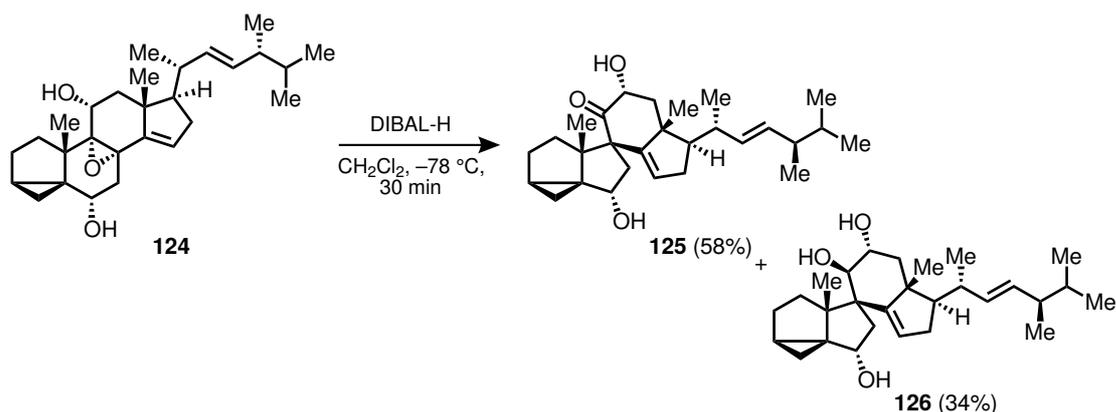
1159 (w), 1045 (m), 1021 (m), 968 (m).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $C_{28}H_{42}O_3Na^+$ $[M + Na]^+$: 449.3026, gef.: 449.3035.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{21} = +61.4$ ($c = 0.95$, Aceton).

(22*E*)-3 α ,5-Cyclo-6 α ,11 α -dihydroxy-10(9 \rightarrow 8)-*abeo*-ergosta-14,22-dien-9-on (**125**)

und (22*E*)-3 α ,5-Cyclo-10(9 \rightarrow 8)-*abeo*-ergosta-14,22-dien-6 α ,9 β ,11 α -triol (**126**)



Di(*iso*-butyl)-aluminiumhydrid (1.0 M in CH_2Cl_2 , 280 μ L, 280 μ mol, 5.0 Äq.) wurde über einen Zeitraum von 5 min zu einer Lösung des Vinylepoxids **124** (23.9 mg, 56.0 μ mol, 1.0 Äq.) in CH_2Cl_2 bei $-78^\circ C$ gegeben. Nach 30 min Rühren bei $-78^\circ C$ wurde MeOH (0.5 mL) zugegeben und auf $25^\circ C$ erwärmen gelassen. Es wurde Kaliumnatriumtartrat (halbges. wässr., 10 mL) zugegeben und für 2 h bei $25^\circ C$ gerührt. Die wässr. Phase wurde mit EtOAc (2 \times 10 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phase mit NaCl (ges. wässr., 10 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 2:1 \rightarrow 1:1) ergab α -Hydroxyketon **125** (13.9 mg, 32.6 μ mol, 58%) und Triol **126** (8.2 mg, 19 μ mol, 34%) jeweils als kristallinen Feststoff.

Spektroskopische Daten des α -Hydroxyketons **125**:

Smp.: 134 – 136 $^\circ C$ ($CHCl_3$).

DC: $R_f = 0.34$ (*n*Hexan/EtOAc 2:1).

1H -NMR: (700 MHz, $CDCl_3$); δ [ppm] = 5.62 (dd, $J = 3.4, 1.5$ Hz, 1H), 5.29 (dd, $J = 15.2, 7.9$ Hz, 1H), 5.17 (dd, $J = 15.2, 8.6$ Hz, 1H), 4.60 (ddd, $J = 13.3, 6.4, 3.7$ Hz, 1H), 4.13 (dd, $J = 12.0, 8.9$ Hz, 1H), 3.76 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 3.59 (d, $J = 12.2$ Hz, 1H), 2.70 (dd, $J = 15.1, 9.0$ Hz, 1H), 2.58 (dd, $J = 12.6, 6.5$ Hz, 1H), 2.29 – 2.19 (m, 2H), 2.12 – 2.01 (m, 3H), 1.91 – 1.83 (m, 1H), 1.65 – 1.61 (m, 1H), 1.58 – 1.52 (m, 2H), 1.50 – 1.42 (m, 2H), 1.28 – 1.20 (m, 5H), 1.05 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.94 – 0.89 (m, 6H), 0.84 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.73 (dd,

$J = 8.5, 5.3 \text{ Hz, 1H}$), 0.42 (t, $J = 4.8 \text{ Hz, 1H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 217.8, 149.8, 134.6, 133.1, 128.8, 72.6, 69.9, 64.5, 59.1 (2C), 48.1, 47.0, 46.5, 46.3, 42.9, 38.8, 36.5, 36.0, 33.2, 27.1, 24.1, 23.0, 21.1, 20.1, 19.8, 17.9, 17.7, 10.6.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3493 (br w), 2957 (s), 2927 (s), 2871 (m), 1690 (m), 1458 (m), 1419 (m), 1375 (m), 1259 (m), 1065 (s), 975 (m).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 449.3026, gef.: 449.3037.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -47.2$ ($c = 0.66$, CHCl_3).

Spektroskopische Daten des Triols **126**:

DC: $R_f = 0.33$ ($n\text{Hexan/EtOAc 1:1}$).

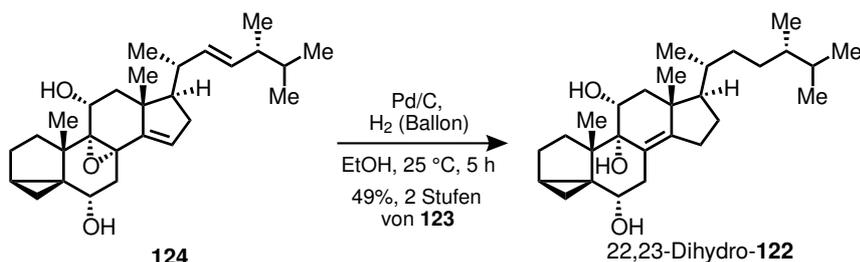
$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 5.64 – 5.54 (m, 1H), 5.26 (dd, $J = 15.3, 7.8 \text{ Hz, 1H}$), 5.18 (dd, $J = 15.4, 8.3 \text{ Hz, 1H}$), 4.27 (td, $J = 10.8, 4.6 \text{ Hz, 1H}$), 4.05 (d, $J = 7.4 \text{ Hz, 1H}$), 3.37 (d, $J = 10.0 \text{ Hz, 1H}$), 3.09 (dd, $J = 14.8, 7.6 \text{ Hz, 1H}$), 2.50 (dd, $J = 13.5, 10.2 \text{ Hz, 1H}$), 2.41 – 2.33 (m, 1H), 2.31 (dd, $J = 12.4, 4.7 \text{ Hz, 1H}$), 2.23 – 2.15 (m, 2H), 1.94 (ddd, $J = 16.3, 11.1, 1.5 \text{ Hz, 1H}$), 1.91 – 1.83 (m, 1H), 1.69 – 1.59 (m, 3H), 1.57 (dt, $J = 8.4, 4.7 \text{ Hz, 1H}$), 1.47 (dq, $J = 13.4, 6.8 \text{ Hz, 1H}$), 1.36 – 1.30 (m, 1H), 1.16 (dt, $J = 14.7, 9.4 \text{ Hz, 1H}$), 1.03 (d, $J = 6.6 \text{ Hz, 3H}$), 1.01 (s, 3H), 0.92 (d, $J = 6.8 \text{ Hz, 3H}$), 0.84 (d, $J = 6.8 \text{ Hz, 3H}$), 0.82 (d, $J = 6.8 \text{ Hz, 3H}$), 0.81 – 0.78 (m, 4H), 0.61 (t, $J = 4.8 \text{ Hz, 1H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 149.9, 135.1, 132.6, 127.1, 84.9, 71.8, 68.3, 59.9, 55.4, 54.8, 52.2, 50.3, 48.7, 47.8, 42.9, 38.9, 37.1, 35.9, 33.2, 30.3, 27.8, 25.6, 21.1, 20.1, 19.8, 18.4, 17.7, 17.0.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3321 (br m), 2957 (s), 2927 (s), 2870 (m), 1457 (m), 1375 (m), 1256 (m), 1065 (s), 978 (s), 955 (m).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 451.3183, gef.: 451.3194.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -38.5$ ($c = 0.43$, CHCl_3).

3 α ,5-Cyclo-5 α -ergosta-8(14)-en-6 α ,9,11 α -triol (22,23-Dihydro-**122**)

Pd/C (10% *w/w*, 11.2 mg, 10.6 μmol , 0.1 Äq.) wurde zu einer Lösung des Vinylepoxids **124** (45.1 mg, 106 μmol , 1.0 Äq.) in EtOH (5.0 mL) bei 25 °C gegeben. Es wurde mit Wasserstoff gespült (3 \times) und das Reaktionsgemisch für 5 h bei 25 °C unter einer Wasserstoffatmosphäre gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite[®] filtriert, mit EtOH (3 \times 3 mL) gespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, PhH/Aceton 14:1) ergab Triol 22,23-Dihydro-**122** (22.3 mg, 51.8 μmol , 49%) als kristallinen Feststoff.

Smp.: 136 – 142 °C (Aceton).

DC: $R_f = 0.38$ (*n*Hexan/EtOAc 2:1).

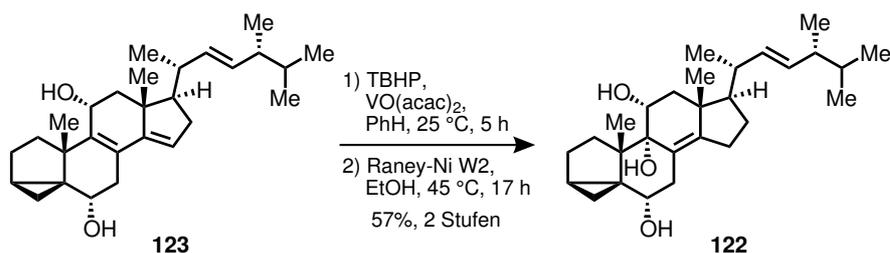
¹H-NMR: (500 MHz, DMSO-*d*₆); δ [ppm] = 4.45 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H), 4.27 (d, $J = 6.1$ Hz, 1H), 3.99 (ddd, $J = 11.3, 6.6, 4.2$ Hz, 1H), 3.68 (s, 1H), 3.55 (dt, $J = 11.3, 5.5$ Hz, 1H), 2.47 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 2.29 (dd, $J = 12.1, 5.1$ Hz, 1H), 2.26 – 2.17 (m, 3H), 2.00 – 1.89 (m, 1H), 1.80 (td, $J = 12.0, 4.3$ Hz, 2H), 1.61 – 1.50 (m, 1H), 1.49 (dt, $J = 7.6, 3.6$ Hz, 1H), 1.46 – 1.27 (m, 6H), 1.24 – 1.10 (m, 2H), 1.06 – 0.95 (m, 2H), 0.94 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.91 (s, 3H), 0.90 – 0.86 (m, 1H), 0.84 (s, 3H), 0.84 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.77 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 0.54 (dd, $J = 7.9, 3.5$ Hz, 1H), -0.05 (t, $J = 3.5$ Hz, 1H).

¹³C-NMR: (126 MHz, DMSO-*d*₆); δ [ppm] = 144.3, 127.4, 73.7, 66.4, 65.9, 55.7, 49.4, 43.7, 43.6, 39.4, 38.5, 35.1, 34.1, 32.9, 32.5, 30.9, 29.7, 28.7, 26.4, 25.5, 22.4, 22.1, 20.3, 19.0, 17.5, 17.4, 15.3, 8.1.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3383 (br w), 2956 (s), 2927 (s), 2871 (s), 1464 (m), 1375 (m), 1251 (m), 1018 (m), 909 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 453.3339, gef.: 453.3353.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +86.6$ ($c = 1.01$, Aceton).

(22E)-3 α ,5-Cyclo-5 α -ergosta-8(14),22-dien-6 α ,9,11 α -triol (122)

Vanadylacetylacetonat (19.9 mg, 75.0 μ mol, 5 mol%) und *tert*-Butylhydroperoxid (5.5 M in Decan, 0.33 mL, 1.8 mmol, 1.2 Äq.) wurden in PhH (10 mL) bei 25 °C gelöst und eine Lösung des Allylalkohols **123** (616 mg, 1.50 mmol, 1.0 Äq.) in PhH (5.0 mL) über einen Zeitraum von 5 min zugegeben. Nach 5 h Rühren bei 25 °C wurden EtOH (5 mL) und Raney-Nickel W2 (aktivierte Suspension ca. 50% *w/w* in H₂O, 3 mL) zugegeben. Wasserstoff wurde für 5 min durch die Lösung geleitet und anschließend für 17 h bei 45 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit EtOAc (30 mL) verdünnt, über Celite[®] filtriert und mit EtOAc (3 \times 10 mL) gespült. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus Aceton (10 mL) umkristallisiert und Triol **122** (366 mg, 854 μ mol, 57% über zwei Stufen) als kristalliner Feststoff erhalten.

Smp.: 154 – 156 °C (EtOH).

DC: $R_f = 0.38$ (*n*Hexan/EtOAc 2:1).

¹H-NMR: (400 MHz, DMSO-*d*₆); δ [ppm] = 5.28 – 5.15 (m, 2H), 4.51 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 4.29 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H), 4.00 (ddd, $J = 11.4, 6.5, 4.1$ Hz, 1H), 3.70 (s, 1H), 3.54 (dt, $J = 11.4, 5.6$ Hz, 1H), 2.50 – 2.45 (m, 2H), 2.32 – 2.13 (m, 4H), 2.12 – 2.02 (m, 1H), 2.00 – 1.82 (m, 2H), 1.77 (dd, $J = 11.7, 4.0$ Hz, 1H), 1.65 (dq, $J = 12.7, 5.9$ Hz, 1H), 1.52 – 1.40 (m, 2H), 1.38 – 1.27 (m, 3H), 1.15 (ddd, $J = 12.0, 9.1, 7.4$ Hz, 1H), 1.02 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.91 (s, 3H), 0.90 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.86 (s, 3H), 0.82 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.80 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.54 (dd, $J = 7.9, 3.6$ Hz, 1H), –0.06 (t, $J = 3.4$ Hz, 1H).

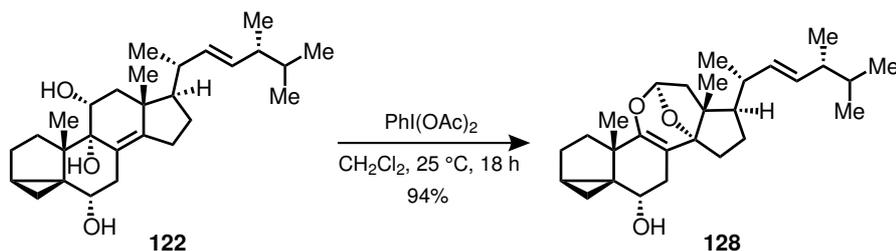
¹³C-NMR: (176 MHz, DMSO-*d*₆); δ [ppm] = 144.2, 135.1, 131.6, 127.6, 73.7, 66.4, 65.8, 56.0, 49.4, 43.6, 43.5, 42.1, 40.0, 38.6, 35.1, 32.5, 32.5, 28.7, 27.1, 25.5, 22.4, 22.1, 21.1, 19.8, 19.5, 17.6, 17.5, 8.1.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3396 (br w), 2957 (s), 2926 (s), 2871 (s), 1733 (w), 1695 (w), 1457 (m), 1372 (m), 1046 (m), 972 (m).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für C₂₈H₄₄O₃Na⁺ [M + Na]⁺: 451.3183, gef.: 451.3181.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{20} = +37.4$ ($c = 0.49$, MeOH).

(22*E*)-3 α ,5-Cyclo-9,11:11 α ,14-diepoxy-9,11-seco-5 α -ergosta-8,22-dien-6 α -ol (**128**)



Diacetoxyiodbenzol (435 mg, 1.35 mmol, 1.2 Äq.) wurde zu einer Suspension des Triols **122** (482 mg, 1.13 mmol, 1.0 Äq.) in CH₂Cl₂ (11 mL) bei 25 °C gegeben. Nach 18 h Rühren bei 25 °C wurde Na₂S₂O₃ (ges. wässr., 10 mL) zugegeben und für 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zu NaHCO₃ (ges. wässr., 10 mL) gegeben und die wässr. Phase mit CH₂Cl₂ (2 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 6:1) ergab Oxepanacetal **128** (453 mg, 1.06 mmol, 94%) als kristallinen Feststoff.

Smp.: 118 – 119 °C (CHCl₃).

DC: $R_f = 0.44$ (*n*Hexan/EtOAc 4:1).

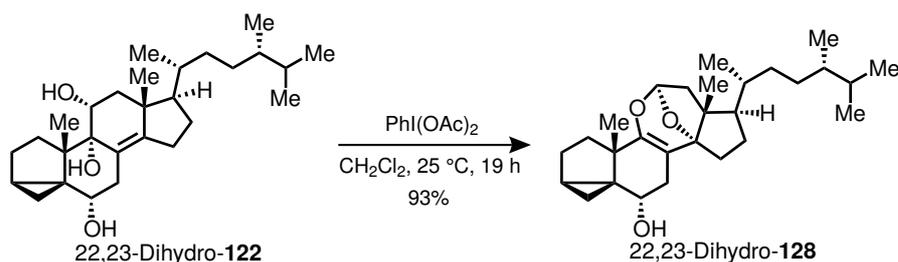
¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 5.59 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 5.24 (dd, $J = 15.3, 7.7$ Hz, 1H), 5.15 (dd, $J = 15.3, 8.3$ Hz, 1H), 4.17 (dd, $J = 9.7, 5.2$ Hz, 1H), 2.36 (dd, $J = 13.6, 5.2$ Hz, 1H), 2.19 (dd, $J = 14.9, 5.3$ Hz, 1H), 2.04 – 1.91 (m, 4H), 1.90 – 1.67 (m, 6H), 1.58 (dd, $J = 12.3, 7.7$ Hz, 1H), 1.51 – 1.36 (m, 2H), 1.23 (dt, $J = 8.0, 4.1$ Hz, 1H), 1.15 (s, 3H), 1.06 (s, 3H), 0.97 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.94 – 0.88 (m, 1H), 0.91 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.83 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.69 (dd, $J = 8.2, 5.2$ Hz, 1H), 0.35 (t, $J = 4.6$ Hz, 1H).

¹³C-NMR: (126 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 147.7, 135.0, 132.7, 105.4, 100.9, 96.0, 63.7, 61.9, 52.3, 49.5, 46.7, 42.9, 40.2, 38.0, 34.3, 33.2, 31.6, 31.3, 25.7, 25.7, 22.7, 20.5, 20.1, 19.8, 17.9, 17.7, 14.7, 6.6.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2954 (m), 2922 (s), 2853 (m), 1739 (w), 1661 (w), 1458 (m), 1377 (w), 1160 (w), 1036 (w), 969 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für C₂₈H₄₂O₃Na⁺ [M + Na]⁺: 449.3026, gef.: 449.3029.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{20} = +75.6$ ($c = 1.03$, CHCl₃).

3 α ,5-Cyclo-9,11:11,14-diepoxy-9,11-seco-5 α -ergosta-8-en-6 α -ol (22,23-Dihydro-**128**)

In Analogie zur oben beschriebenen Darstellung des Oxepanacetals **128** konnte, ausgehend von Triol 22,23-Dihydro-**122**, Oxepanacetal 22,23-Dihydro-**128** dargestellt werden und wurde als kristallinen Feststoff in 93% Ausbeute erhalten.

Smp.: 152 – 154 °C (CHCl₃).

DC: $R_f = 0.44$ (*n*Hexan/EtOAc 4:1).

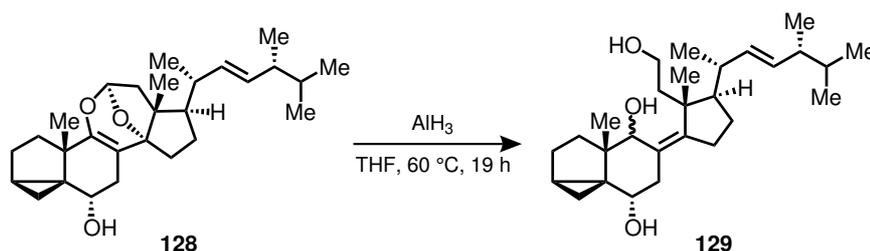
¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 5.57 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 4.20 – 4.12 (m, 1H), 2.35 (dd, $J = 13.7, 5.3$ Hz, 1H), 2.18 (dd, $J = 14.9, 5.3$ Hz, 1H), 2.09 (ddd, $J = 12.7, 10.0, 4.7$ Hz, 1H), 2.00 (dd, $J = 14.9, 9.8$ Hz, 1H), 1.93 (dd, $J = 13.3, 8.0$ Hz, 1H), 1.90 – 1.66 (m, 5H), 1.62 – 1.52 (m, 2H), 1.49 – 1.27 (m, 4H), 1.26 – 1.18 (m, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.03 (s, 3H), 0.99 – 0.88 (m, 3H), 0.86 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.85 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.78 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.77 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.68 (dd, $J = 8.2, 5.2$ Hz, 1H), 0.34 (t, $J = 4.6$ Hz, 1H).

¹³C-NMR: (126 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 147.7, 105.5, 100.9, 95.7, 63.7, 62.3, 52.2, 49.6, 46.7, 39.2, 38.0, 35.8, 34.4, 33.5, 31.6, 31.3, 30.8, 30.7, 25.7, 25.7, 22.7, 20.7, 18.5, 17.9, 17.7, 15.5, 14.7, 6.6.

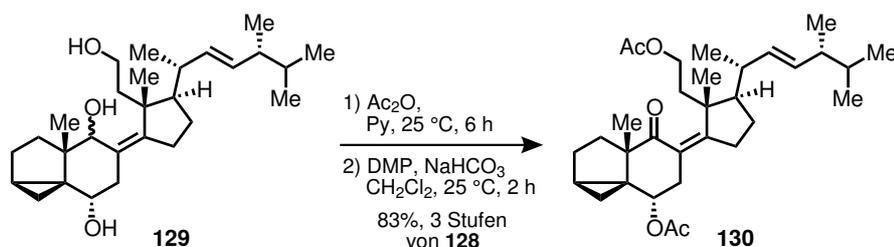
IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3230 (br w), 2952 (s), 2923 (s), 2854 (s), 1740 (w), 1653 (w), 1458 (w), 1376 (w), 1149 (w), 1031 (w), 965 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für C₂₈H₄₄O₃Na⁺ [M + Na]⁺: 451.3183, gef.: 451.3170.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{23} = +97.8$ ($c = 0.97$, CHCl₃).

(22*E*)-3 α ,5-Cyclo-9,11-seco-5 α -ergosta-8(14),22-dien-6 α ,9 ξ ,11-triol (**129**)

LiAlH₄ (320 mg, 8.43 mmol) wurde bei 0 °C in THF (10 mL) suspendiert. Nach 30 min Rühren bei 25 °C wurde über einen Zeitraum von 15 min H₂SO₄ (>95% *w/w*, 0.21 mL, 4.2 mmol) bei 0 °C zugegeben. Nach 3 h Rühren bei 25 °C wurde die Suspension absetzen lassen und die überstehende Lösung verwendet. Das so erhaltene AlH₃ (ca. 0.8 M in THF, 0.94 mL, 0.75 mmol, 5.0 Äq.) wurde zu einer Lösung des Oxepanacetals **128** (64.0 mg, 150 μ mol, 1.0 Äq.) in THF (3.0 mL) gegeben. Nach 19 h Rühren bei 60 °C wurde auf 0 °C gekühlt und vorsichtig mit EtOAc (3 mL) versetzt. Es wurde Kaliumnatriumtartrat (halbges. wässr., 10 mL) zugegeben und 2 h bei 25 °C gerührt. Die wässr. Phase wurde mit EtOAc (3 \times 10 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit NaCl (ges. wässr., 10 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Triol **129** wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

(22*E*)-3 α ,5-Cyclo-9-oxo-9,11-seco-5 α -ergosta-8(14),22-dien-6 α ,11-diyldiacetat (**130**)

Ac₂O (0.40 mL, 4.23 mmol, 77 Äq.) wurde zu einer Lösung des Triols **129** (23.7 mg, 55.0 μ mol, 1.0 Äq.) in Pyridin (0.8 mL) bei 25 °C gegeben. Nach 6 h Rühren bei 25 °C wurde auf 0 °C gekühlt und NaHCO₃ (ges. wässr., 10 mL) zugegeben. Es wurde 15 min bei 25 °C gerührt und die wässr. Phase mit EtOAc (2 \times 10 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit NaCl (ges. wässr., 10 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Das so erhaltene Diacetat wurde in CH₂Cl₂ (1.3 mL) gelöst und mit NaHCO₃ (23.1 mg, 275 μ mol, 5.0 Äq.) und Dess-Martin-Periodinan (35.0 mg, 82.5 μ mol, 1.5 Äq.) bei 25 °C versetzt. Nach 2 h Rühren bei 25 °C wurde Na₂S₂O₃ (ges. wässr., 5 mL) zugegeben und für

30 min bei 25 °C gerührt. Die wässr. Phase wurde mit CH₂Cl₂ (2 × 5 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 6:1) ergab Enon **130** (23.4 mg, 45.6 μmol, 83% über drei Stufen) als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.48$ (*n*Hexan/EtOAc 4:1).

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 5.33 – 5.18 (m, 3H), 4.09 (td, $J = 10.0, 5.9$ Hz, 1H), 4.01 (td, $J = 10.2, 5.8$ Hz, 1H), 2.98 (dd, $J = 13.8, 4.4$ Hz, 1H), 2.64 – 2.51 (m, 1H), 2.40 (dt, $J = 13.4, 4.0$ Hz, 1H), 2.35 – 2.10 (m, 4H), 2.01 (s, 3H), 2.01 (s, 3H), 1.97 (dd, $J = 9.0, 5.5$ Hz, 1H), 1.93 – 1.84 (m, 1H), 1.84 – 1.72 (m, 2H), 1.63 – 1.61 (m, 2H), 1.54 – 1.34 (m, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.05 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.02 (s, 3H), 0.98 (s, 1H), 0.93 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.84 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.50 (dd, $J = 8.1, 5.3$ Hz, 1H), 0.39 (dd, $J = 5.3, 4.1$ Hz, 1H).

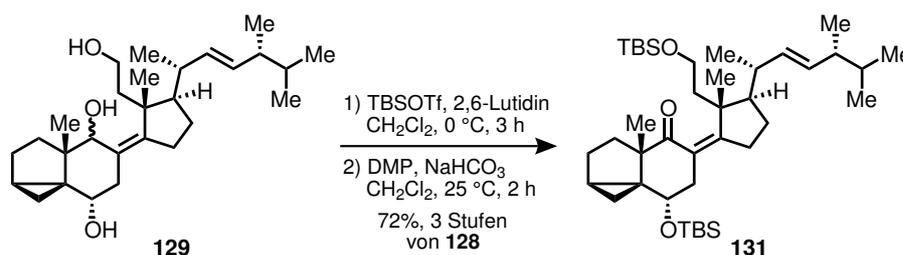
¹³C-NMR: (101 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 206.2, 171.5, 170.4, 160.5, 133.7, 133.2, 126.2, 68.1, 62.8, 56.9, 53.8, 48.3, 43.2, 38.5, 38.0, 36.6, 36.5, 34.0, 33.3, 31.5, 25.9, 24.9, 22.0, 21.6, 21.3, 21.2, 20.7, 20.1, 20.0, 19.8, 17.8, 8.8.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (m), 2922 (s), 2853 (m), 1742 (m), 1691 (w), 1458 (m), 1373 (w), 1232 (s), 1032 (m), 974 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für C₃₂H₄₈O₅Na⁺ [M + Na]⁺: 535.3394, gef.: 535.3398.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{23} = +16.5$ ($c = 1.01$, CHCl₃).

(22*E*)-6α,11-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-3α,5-cyclo-9,11-seco-5α-ergosta-8(14),22-dien-9-on (**131**)



tert-Butyldimethylsilyltrifluormethansulfonat (11 μL, 49 μmol, 2.2 Äq.) und 2,6-Lutidin (26 μL, 0.22 mmol, 10 Äq.) wurden zu einer Lösung des Triols **129** (9.5 mg, 22 μmol, 1.0 Äq.) in CH₂Cl₂ (0.4 mL) bei 0 °C gegeben. Nach 3 h Rühren bei 0 °C wurde das Reaktionsgemisch zu NaHCO₃ (ges. wässr., 10 mL) gegeben. Die wässr. Phase wurde mit CH₂Cl₂ (2 × 10 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Der so erhaltene Disilylether wurde in CH₂Cl₂ (0.4 mL) gelöst und mit NaHCO₃

(9.3 mg, 0.11 mmol, 5.0 Äq.) und Dess-Martin-Periodinan (14.0 mg, 33.1 μ mol, 1.5 Äq.) bei 25 °C versetzt. Nach 2 h Rühren bei 25 °C wurde Na₂S₂O₃ (ges. wässr., 5 mL) zugegeben und für 30 min bei 25 °C gerührt. Die wässr. Phase wurde mit CH₂Cl₂ (2 \times 5 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 50:1) ergab Enon **131** (10.4 mg, 15.8 μ mol, 72% über drei Stufen) als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.48$ (*n*Hexan/EtOAc 19:1).

¹H-NMR: (700 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 5.27 (dd, $J = 15.4, 6.8$ Hz, 1H), 5.23 (dd, $J = 15.4, 7.0$ Hz, 1H), 4.15 (dd, $J = 10.8, 4.4$ Hz, 1H), 3.67 – 3.58 (m, 2H), 2.78 (dd, $J = 13.8, 4.5$ Hz, 1H), 2.47 – 2.40 (m, 1H), 2.40 – 2.32 (m, 2H), 2.26 (dt, $J = 16.1, 6.8$ Hz, 1H), 2.19 – 2.13 (m, 1H), 2.05 – 2.00 (m, 1H), 1.99 – 1.92 (m, 2H), 1.87 (dq, $J = 13.2, 6.6$ Hz, 1H), 1.82 – 1.74 (m, 1H), 1.61 – 1.55 (m, 2H), 1.52 – 1.40 (m, 4H), 1.13 (s, 3H), 1.04 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.02 (s, 3H), 0.94 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.87 (s, 9H), 0.86 (s, 9H), 0.85 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.83 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.63 (dd, $J = 8.1, 4.5$ Hz, 1H), 0.25 (t, $J = 4.6$ Hz, 1H), 0.08 (s, 3H), 0.05 (s, 3H), 0.03 (s, 3H), 0.02 (s, 3H).

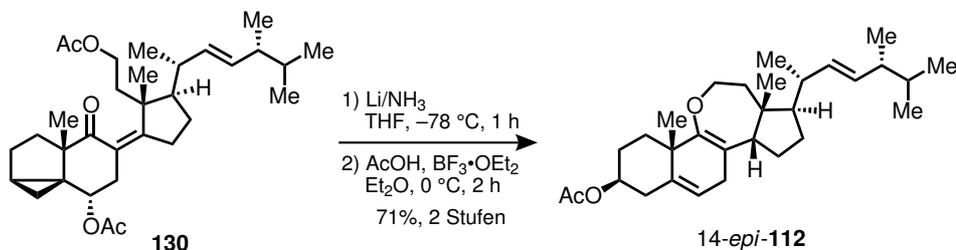
¹³C-NMR: (176 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 207.4, 159.5, 133.5, 133.3, 126.9, 65.9, 61.0, 56.5, 53.7, 48.8, 43.3, 43.0, 42.4, 39.6, 36.7, 33.9, 33.4, 31.9, 26.1, 26.0, 25.9, 24.3, 21.9, 21.5, 20.1, 19.9, 19.6 (2C), 18.4, 18.2, 17.9, 8.1, -4.1, -4.8, -5.1 (2C).

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 (m), 2926 (m), 2857 (m), 1686 (w), 1462 (m), 1377 (w), 1254 (m), 1082 (s), 893 (m), 835 (s), 774 (s).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für C₄₀H₇₂O₃Si₂Na⁺ [M + Na]⁺: 679.4912, gef.: 679.4934.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{24} = +39.1$ ($c = 0.98$, CHCl₃).

(22*E*)-9,11-Epoxy-9,11-seco-14 β -ergosta-5,8,22-trien-3 β -ylacetat (14-*epi*-**112**)



Lithium (26.0 mg, 3.74 mmol, 100 Äq.) wurde in NH₃ (5 mL) bei -78 °C gelöst. Es wurde 15 min bei -78 °C gerührt und eine Lösung des Enons **130** (19.2 mg, 37.4 μ mol, 1.0 Äq.) in THF (2.0 mL) über einen Zeitraum von 5 min zugegeben. Nach 1 h Rühren bei -78 °C

wurde NH_4Cl (501 mg, 9.36 mmol, 250 Äq.) zugegeben, auf 25 °C erwärmen gelassen und für 3 h bei 25 °C gerührt. H_2O (10 mL) wurde hinzugegeben und die wässr. Phase mit EtOAc (2×10 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit NaCl (ges. wässr., 10 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Das so erhaltene Keton wurde in Et_2O (0.8 mL) gelöst und mit AcOH (400 μL , 7.02 mmol, 187 Äq.) bei 0 °C versetzt. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (400 μL , 3.21 mmol, 84 Äq.) wurde über einen Zeitraum von 5 min bei 0 °C zugegeben. Nach 2 h Rühren bei 0 °C wurde mit Et_2O (5 mL) verdünnt und das Reaktionsgemisch vorsichtig zu NaHCO_3 (ges. wässr., 10 mL) gegeben. Die wässr. Phase wurde mit Et_2O (2×10 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit NaCl (ges. wässr., 10 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 9:1 \rightarrow 3:1) ergab Enolether 14-*epi*-112 (12.1 mg, 26.6 μmol , 71% über zwei Stufen) als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.48$ (*n*Hexan/EtOAc 6:1).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 5.35 (s, 1H), 5.31 – 5.18 (m, 2H), 4.63 (tt, $J = 11.2, 5.4$ Hz, 1H), 4.05 – 3.90 (m, 1H), 3.77 (ddd, $J = 11.2, 9.3, 2.3$ Hz, 1H), 2.68 (dt, $J = 21.9, 2.4$ Hz, 1H), 2.56 (dd, $J = 21.8, 3.3$ Hz, 1H), 2.37 (dd, $J = 12.3, 4.9$ Hz, 1H), 2.33 – 2.23 (m, 2H), 2.06 – 1.32 (m, 17H), 1.25 (s, 3H), 0.99 (s, 3H), 0.95 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.93 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.84 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H).

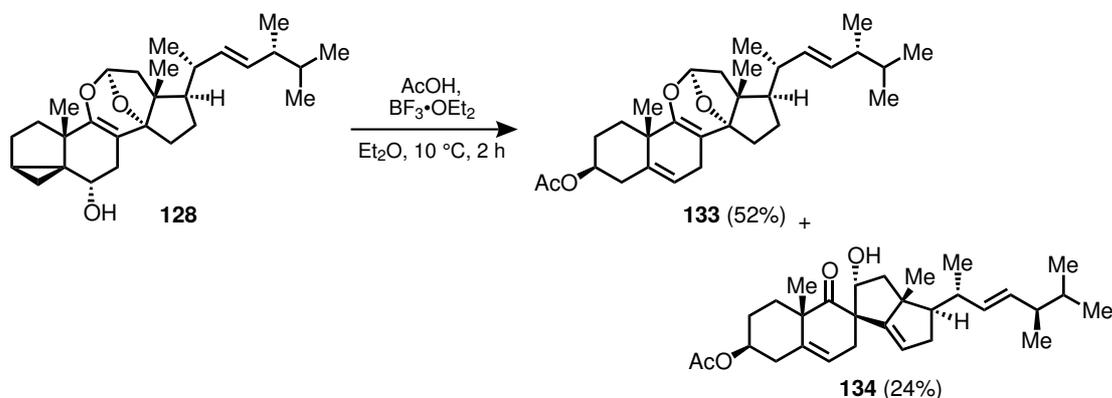
$^{13}\text{C-NMR}$: (101 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 170.6, 152.5, 137.7, 134.1, 133.3, 119.9, 115.3, 74.0, 67.4, 53.6, 53.2, 43.3, 41.8, 40.7, 39.7, 38.5, 37.2, 34.2, 33.8, 33.3, 28.4, 27.6, 26.1, 22.0, 21.8, 21.8, 21.6, 20.2, 19.9, 17.8.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2952 (m), 2921 (s), 2851 (m), 1739 (m), 1462 (m), 1376 (w), 1239 (m), 1179 (w), 1030 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{Na}^+$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 477.3339, gef: 477.3339.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{23} = +12.3$ ($c = 0.34$, CHCl_3).

(22*E*)-9,11:11 α ,14-Diepoxy-9,11-secoergosta-5,8,22-trien-3 β -ylacetat (**133**) und
(22*E*)-11 α -Hydroxy-9-oxo-11(9 \rightarrow 8)-abeo-ergosta-5,14,22-trien-3 β -ylacetat (**134**)



$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (400 μL , 3.21 mmol, 21 Äq.) wurde über einen Zeitraum von 5 min zu einer Lösung des *i*-Sterols **128** (64.0 mg, 150 μmol , 1.0 Äq.) und AcOH (400 μL , 7.02 mmol, 47 Äq.) in Et_2O (0.8 mL) bei 10 °C gegeben. Nach 2 h Rühren bei 10 °C wurde mit Et_2O (5 mL) verdünnt und das Reaktionsgemisch vorsichtig zu NaHCO_3 (ges. wässr., 10 mL) gegeben. Die wässr. Phase wurde mit Et_2O (2 \times 10 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit NaCl (ges. wässr., 20 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/ EtOAc 9:1 \rightarrow 3:1) ergab Acetat **133** (36.6 mg, 78.1 μmol , 52%) und β -Hydroxyketons **134** (17.0 mg, 36.3 μmol , 24%) jeweils als kristallinen Feststoff.

Spektroskopische Daten des Acetats **133**:

Smp.: 115 – 116 °C (CHCl_3).

DC: $R_f = 0.48$ (*n*Hexan/ EtOAc 6:1).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 5.64 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 5.38 (t, $J = 3.1$ Hz, 1H), 5.22 (dd, $J = 15.2, 7.5$ Hz, 1H), 5.12 (dd, $J = 15.3, 8.2$ Hz, 1H), 4.61 (tt, $J = 11.2, 4.9$ Hz, 1H), 2.72 (ddd, $J = 21.2, 3.5, 1.5$ Hz, 1H), 2.47 (dt, $J = 21.5, 2.9$ Hz, 1H), 2.43 – 2.25 (m, 3H), 2.06 – 2.00 (m, 3H), 1.99 – 1.73 (m, 9H), 1.68 – 1.56 (m, 1H), 1.51 – 1.33 (m, 3H), 1.28 (s, 3H), 1.03 (s, 3H), 0.96 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 0.89 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.80 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (101 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 170.5, 148.4, 137.0, 134.9, 132.7, 118.9, 103.4, 101.2, 96.1, 73.8, 62.0, 52.3, 49.7, 42.8, 40.3, 37.5, 36.9, 33.2, 33.1, 31.0, 28.4, 27.5, 25.6, 22.8, 21.5, 20.5, 20.0, 19.8, 17.6, 14.8.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2952 (m), 2921 (s), 2852 (m), 1740 (w), 1460 (w), 1377 (w), 1238 (w), 1181 (w), 973 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{Na}^+$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 491.3132, gef.: 491.3149.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{18} = +39.8$ ($c = 1.02$, CHCl_3).

Spektroskopische Daten des β -Hydroxyketons **134**:

Smp.: 127 – 129 °C (CHCl_3).

DC: $R_f = 0.41$ ($n\text{Hexan}/\text{EtOAc}$ 2:1).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 5.80 – 5.72 (m, 1H), 5.67 (dd, $J = 3.1, 1.8$ Hz, 1H), 5.27 (dd, $J = 15.3, 7.7$ Hz, 1H), 5.21 – 5.08 (m, 2H), 4.59 (tt, $J = 11.1, 4.9$ Hz, 1H), 2.58 – 2.45 (m, 2H), 2.37 – 2.11 (m, 6H), 2.06 – 1.98 (m, 4H), 1.97 – 1.81 (m, 2H), 1.75 – 1.60 (m, 3H), 1.48 (dd, $J = 12.8, 7.2$ Hz, 1H), 1.45 – 1.36 (m, 1H), 1.31 (s, 3H), 1.25 (s, 1H), 0.95 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.90 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.86 (s, 3H), 0.83 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 0.81 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H).

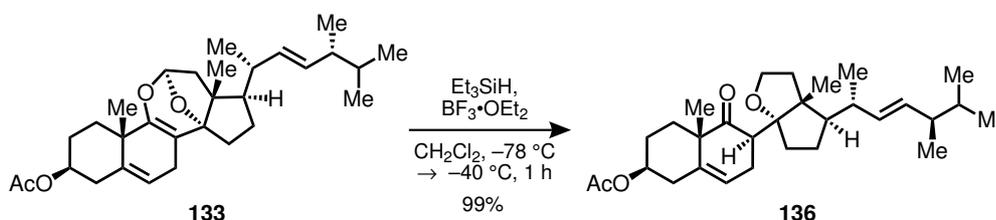
$^{13}\text{C-NMR}$: (101 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 214.0, 170.6, 160.3, 137.3, 134.5, 133.0, 122.1, 121.5, 77.8, 73.7, 60.7, 57.1, 52.7, 47.4, 47.4, 42.9, 39.4, 38.1, 37.0, 33.3, 33.1, 32.2, 27.0, 22.8 (2C), 21.5, 20.2, 19.8, 17.7, 17.7.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (m), 2922 (s), 2853 (m), 1739 (w), 1458 (m), 1376 (w), 1241 (m), 1034 (w), 885 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 491.3132, gef.: 491.3140.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{25} = +104.2$ ($c = 0.69$, CHCl_3).

(22E)-11,14-Epoxy-9,11-seco-8 α (H)-ergosta-5,22-dien-9-on-3 β -ylacetat (**136**)



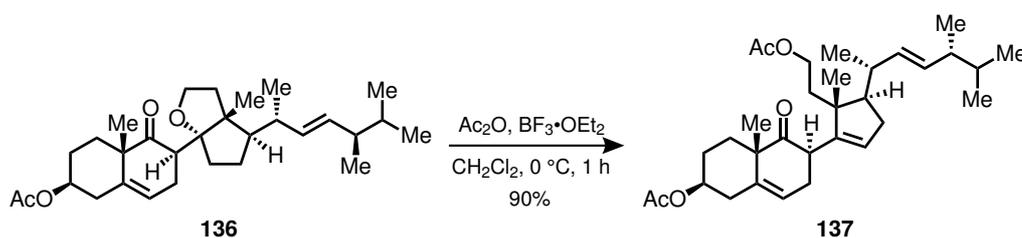
Et_3SiH (50 μL , 0.31 mmol, 6.7 $\text{\AA}q.$) wurde zu einer Lösung des Oxepanacetals **133** (22.0 mg, 46.9 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) in CH_2Cl_2 (0.6 mL) gegeben. Es wurde auf -78°C gekühlt und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (150 μL , 1.22 mmol, 26.0 $\text{\AA}q.$) über einen Zeitraum von 5 min zugegeben. Nach 1 h Rühren bei -40°C wurde NaHCO_3 (ges. wässr., 5 mL) zugegeben, auf 25°C erwärmen gelassen und die wässr. Phase mit CH_2Cl_2 (2×5 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, $n\text{Hexan}/\text{EtOAc}$ 6:1) ergab Tetrahydrofuran **136** (21.9 mg, 46.5 μmol , 99%) als kristallinen Feststoff.

Smp.: 98 – 99 °C (CHCl_3).

DC: $R_f = 0.44$ ($n\text{Hexan}/\text{EtOAc}$ 4:1).

- ¹H-NMR:** (400 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 5.69 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 5.29 – 5.14 (m, 2H), 4.72 (tt, J = 11.1, 5.5 Hz, 1H), 3.93 – 3.80 (m, 1H), 3.76 (td, J = 8.8, 2.7 Hz, 1H), 2.85 (dd, J = 12.6, 5.5 Hz, 1H), 2.69 (dt, J = 16.9, 6.5 Hz, 1H), 2.47 (ddd, J = 12.7, 5.0, 1.5 Hz, 1H), 2.27 (td, J = 11.9, 2.8 Hz, 1H), 2.21 – 1.92 (m, 8H), 1.90 – 1.51 (m, 9H), 1.46 (dq, J = 13.2, 6.6 Hz, 1H), 1.23 (s, 3H), 1.04 (d, J = 6.6 Hz, 3H), 0.91 (d, J = 6.8 Hz, 3H), 0.88 (s, 3H), 0.83 (d, J = 6.5 Hz, 3H), 0.81 (d, J = 6.5 Hz, 3H).
- ¹³C-NMR:** (101 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 213.6, 170.6, 139.8, 135.3, 132.6, 123.0, 96.1, 73.3, 65.0, 55.0, 51.8, 50.0, 49.9, 42.9, 40.0, 39.3, 36.9, 34.8, 34.3, 33.2, 30.6, 27.4, 27.3, 21.5, 21.4, 20.1, 19.8, 18.9, 17.6, 17.1.
- IR:** (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 (m), 2928 (m), 2870 (m), 1737 (s), 1714 (m), 1456 (w), 1366 (w), 1237 (s), 1030 (m), 965 (w).
- HRMS:** (ESI-TOF) m/z ber. für C₃₀H₄₆O₄Na⁺ [M + Na]⁺: 493.3288, gef.: 493.3283.
- Opt. Akt.:** $[\alpha]_D^{22} = +101.1$ ($c = 1.01$, CHCl₃).

(22*E*)-9-Oxo-9,11-seco-8 α (H)-ergosta-5,14,22-trien-3 β ,11-diyldiacetat (**137**)



Ac₂O (100 μ L, 1.06 mmol, 62 $\ddot{\text{A}}$ q.) wurde zu einer Lösung des Tetrahydrofurans **136** (8.1 mg, 17 μ mol, 1.0 $\ddot{\text{A}}$ q.) in CH₂Cl₂ (0.4 mL) bei 25 °C gegeben. Es wurde auf 0 °C gekühlt und BF₃·OEt₂ (50 μ L, 0.41 mmol, 24 $\ddot{\text{A}}$ q.) wurde über einen Zeitraum von 5 min zugegeben. Nach 1 h Rühren bei 0 °C wurde mit CH₂Cl₂ (5 mL) verdünnt und das Reaktionsgemisch vorsichtig zu NaHCO₃ (ges. wässr., 10 mL) gegeben. Die wässr. Phase wurde mit CH₂Cl₂ (2 \times 10 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 6:1) ergab Diacetat **137** (7.9 mg, 15 μ mol, 90%) als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.38$ (*n*Hexan/EtOAc 4:1).

¹H-NMR: (700 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 5.72 (s, 1H), 5.47 (s, 1H), 5.30 (dd, J = 15.4, 7.8 Hz, 1H), 5.24 (dd, J = 15.2, 7.6 Hz, 1H), 4.74 (tt, J = 11.2, 4.7 Hz, 1H), 4.14 – 4.05 (m, 1H), 3.87 (td, J = 10.4, 5.2 Hz, 1H), 3.18 (dd, J = 10.7, 7.0 Hz, 1H), 2.50 (dd, J = 11.8, 3.9 Hz, 1H), 2.41 – 2.35 (m, 2H), 2.33 – 2.21 (m, 3H), 2.12 –

2.01 (m, 8H), 1.91 – 1.81 (m, 3H), 1.78 – 1.72 (m, 1H), 1.71 – 1.63 (m, 2H), 1.60 (td, $J = 13.3, 3.8$ Hz, 1H), 1.47 (dq, $J = 13.3, 6.8$ Hz, 1H), 1.27 (s, 3H), 1.07 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.92 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.84 (s, 3H), 0.83 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

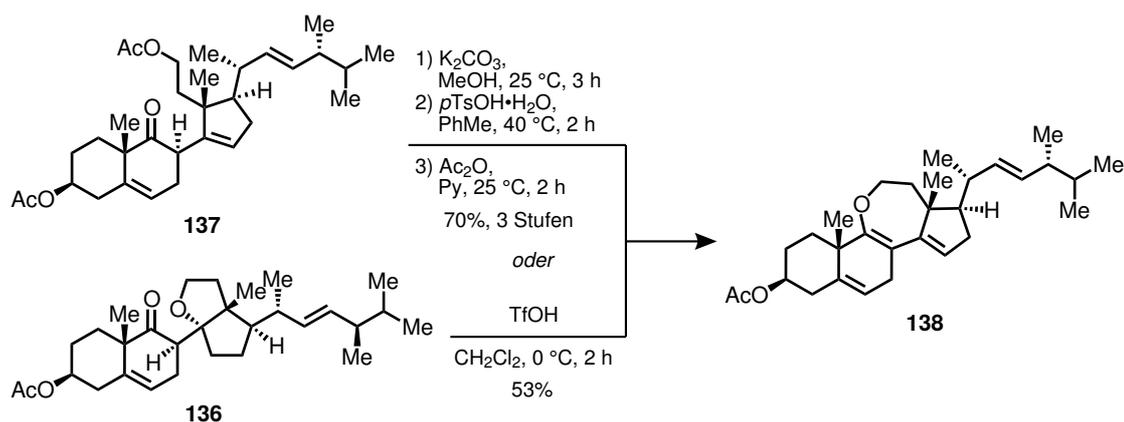
$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 213.1, 171.3, 170.6, 145.4, 139.9, 134.4, 133.1, 128.1, 122.7, 73.2, 62.3, 50.8, 49.4, 48.8, 43.9, 43.1, 38.5, 37.2, 37.1, 35.4, 34.6, 33.3, 31.9, 27.4, 21.5, 21.3 (2C), 20.8, 20.2, 19.8, 19.8, 17.8.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (m), 2922 (s), 2853 (m), 1741 (m), 1458 (m), 1377 (w), 1237 (m), 1032 (w), 977 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_5\text{Na}^+$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 535.3394, gef.: 535.3391.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +40.0$ ($c = 0.45, \text{CHCl}_3$).

(22*E*)-9,11-Epoxy-9,11-secoergosta-5,8,14,22-tetraen-3 β -ylacetat (**138**)



Ausgehend von Diacetat **137**:

K_2CO_3 (27.7 mg, 201 μmol , 10.0 Äq.) wurde zu einer Lösung des Diacetats **137** (10.3 mg, 20.1 μmol , 1.0 Äq.) in MeOH (0.4 mL) bei 25 °C gegeben. Nach 3 h Rühren bei 25 °C wurde mit H_2O (5 mL) verdünnt und die wässr. Phase mit EtOAc (3×5 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit NaCl (ges. wässr., 10 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Das so erhaltene Diol wurde in PhMe (0.5 mL) gelöst und mit *para*-Toluolsulfonsäure Hydrat (1.9 mg, 10 μmol , 0.5 Äq.) versetzt. Nach 2 h Rühren bei 40 °C wurde das Reaktionsgemisch auf 25 °C abkühlen gelassen und zu NaHCO_3 (ges. wässr., 5 mL) gegeben. Die wässr. Phase wurde mit EtOAc (2×5 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit NaCl (ges. wässr., 10 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Der so erhaltene Enolether wurde in Pyridin (0.4 mL) gelöst und bei 25 °C mit Ac_2O

(200 μL , 2.12 mmol, 105 $\text{\AA}\text{q.}$) versetzt. Nach 2 h Rühren bei 25 $^{\circ}\text{C}$ wurde auf 0 $^{\circ}\text{C}$ gekühlt und NaHCO_3 (ges. wässr., 5 mL) zugegeben. Es wurde 15 min bei 25 $^{\circ}\text{C}$ gerührt und die wässr. Phase mit EtOAc ($2 \times 5 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit NaCl (ges. wässr., 5 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 19:1) ergab Dienolether **138** (6.4 mg, 14.1 μmol , 70%) als kristallinen Feststoff.

Ausgehend von Tetrahydrofuran 136:

Trifluormethansulfonsäure (3 Tropfen) wurde zu einer Lösung des Tetrahydrofurans **136** (8.0 mg, 17 μmol , 1.0 $\text{\AA}\text{q.}$) in CH_2Cl_2 (1.2 mL) bei 0 $^{\circ}\text{C}$ gegeben. Nach 2 h Rühren bei 0 $^{\circ}\text{C}$ wurde NaHCO_3 (ges. wässr., 5 mL) zugegeben und auf 25 $^{\circ}\text{C}$ erwärmen gelassen. Die wässr. Phase wurde mit CH_2Cl_2 ($2 \times 5 \text{ mL}$) extrahiert und die vereinigten org. Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 19:1) ergab Dienolether **138** (4.1 mg, 9.1 μmol , 53%) als kristallinen Feststoff.

Smp.: 113 – 115 $^{\circ}\text{C}$ (CHCl_3).

DC: $R_f = 0.49$ (*n*Hexan/EtOAc 6:1).

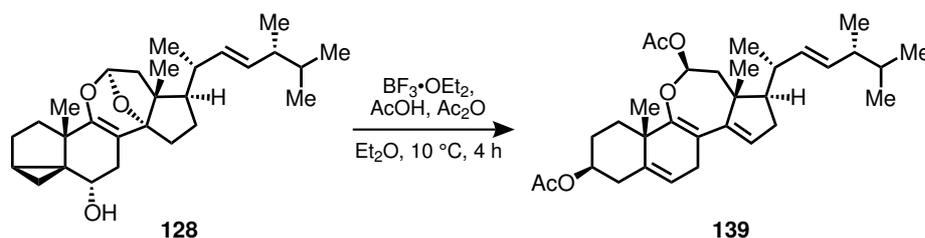
$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 5.45 – 5.38 (m, 2H), 5.27 (dd, $J = 15.3, 7.5 \text{ Hz}$, 1H), 5.21 (dd, $J = 15.3, 8.1 \text{ Hz}$, 1H), 4.63 (tt, $J = 11.3, 4.8 \text{ Hz}$, 1H), 4.08 (td, $J = 11.3, 3.1 \text{ Hz}$, 1H), 4.04 (dt, $J = 11.7, 4.3 \text{ Hz}$, 1H), 2.96 (ddd, $J = 21.3, 3.7, 1.8 \text{ Hz}$, 1H), 2.61 (dt, $J = 21.2, 3.1 \text{ Hz}$, 1H), 2.41 (ddd, $J = 12.6, 5.0, 2.0 \text{ Hz}$, 1H), 2.35 – 2.26 (m, 2H), 2.26 – 2.20 (m, 1H), 2.14 (ddd, $J = 15.1, 10.9, 4.5 \text{ Hz}$, 1H), 2.04 (s, 4H), 1.96 – 1.84 (m, 3H), 1.79 (dt, $J = 14.6, 3.5 \text{ Hz}$, 1H), 1.74 (q, $J = 10.0 \text{ Hz}$, 1H), 1.65 (qd, $J = 13.1, 4.1 \text{ Hz}$, 1H), 1.48 (dq, $J = 13.4, 6.7 \text{ Hz}$, 1H), 1.41 (td, $J = 13.8, 3.9 \text{ Hz}$, 1H), 1.28 (s, 3H), 1.05 (d, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 3H), 1.04 (s, 3H), 0.92 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H), 0.84 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H), 0.83 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 170.6, 157.6, 149.7, 136.6, 135.0, 132.7, 123.3, 119.8, 103.5, 74.0, 71.5, 57.8, 51.7, 45.8, 43.0, 39.6, 39.0, 37.2, 36.7, 34.4, 33.3, 31.8, 27.9, 22.4, 22.0, 21.6, 21.4, 20.1, 19.8, 17.8.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954 (m), 2923 (s), 2851 (m), 1739 (w), 1462 (w), 1241 (w), 1030 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{Na}^+$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 475.3183, gef.: 475.3195.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -62.2$ ($c = 0.19$, CHCl_3).

(22E)-9,11-Epoxy-9,11-secoergosta-5,8,14,22-tetraen-3 β ,11 β -diylldiacetat (**139**)

Ac₂O (1.20 mL, 12.7 mmol, 13 Äq.) und AcOH (800 μ L, 14.0 mmol, 15 Äq.) wurden zu einer Lösung des Oxepanacetals **128** (407 mg, 964 μ mol, 1.0 Äq.) in Et₂O (4.0 mL) bei 0 °C gegeben. BF₃·OEt₂ (1.00 mL, 7.89 mmol, 8 Äq.) wurde über einen Zeitraum von 10 min zugegeben. Nach 4 h Rühren bei 10 °C wurde mit Et₂O (5 mL) verdünnt und vorsichtig zu NaHCO₃ (ges. wässr., 20 mL) gegeben. Die wässr. Phase wurde mit Et₂O (2 \times 15 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit NaCl (ges. wässr., 20 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Lactolacetat **139** wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt. Analytisch reines Lactolacetat **139** konnte durch säulenchromatographische Aufreinigung (Aluminiumoxid basisch, *n*Hexan/EtOAc 6:1) als kristallinen Feststoff (d.r. 7:1, bestimmt durch Integration der 11-H Signale δ [ppm] = 6.13 (Hauptdiastereomer) und 6.28 (Nebendiastereomer) im ¹H-NMR des Rohprodukts) erhalten werden.

Smp.: 125 – 127 °C (CHCl₃).

DC: *R*_f = 0.49 (*n*Hexan/EtOAc 4:1).

Signifikante Signale des Nebendiastereomers sind mit * gekennzeichnet.

¹H-NMR: (700 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 6.28 (dd, *J* = 10.1, 4.5 Hz, 1H)*, 6.13 (dd, *J* = 10.7, 3.4 Hz, 1H), 5.49 (dd, *J* = 3.4, 2.1 Hz, 1H)*, 5.46 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 5.45 – 5.41 (m, 1H), 5.27 (dd, *J* = 15.3, 7.8 Hz, 1H), 5.19 (dd, *J* = 15.3, 8.4 Hz, 1H), 4.61 (tt, *J* = 11.4, 4.8 Hz, 1H), 2.97 (ddd, *J* = 21.1, 3.8, 1.8 Hz, 1H), 2.81 (t, *J* = 3.0 Hz, 2H)*, 2.62 (dt, *J* = 21.1, 3.2 Hz, 1H), 2.42 (ddd, *J* = 12.6, 5.0, 2.1 Hz, 1H), 2.34 – 2.19 (m, 4H), 2.08 (s, 3H), 2.05 (s, 3H)*, 2.03 (s, 3H)*, 2.03 (s, 3H), 2.00 (dd, *J* = 13.7, 3.3 Hz, 1H), 1.94 – 1.77 (m, 5H), 1.64 – 1.57 (m, 1H), 1.51 – 1.44 (m, 2H), 1.28 (s, 3H), 1.28 (s, 3H)*, 1.16 (s, 3H)*, 1.08 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H)*, 1.06 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 1.05 (s, 3H), 0.92 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.84 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.82 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H).

¹³C-NMR: (176 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 170.6*, 170.5, 169.9*, 169.1, 155.1, 150.6*, 150.5*, 147.6, 136.7*, 136.4, 134.8*, 134.7, 132.9, 124.8, 124.1*, 119.4, 119.2*, 110.7*, 106.0, 97.0, 94.5*, 73.8, 73.6*, 58.9, 56.5*, 49.6, 47.8, 46.8*, 44.0*, 43.0, 39.5*,

39.2, 39.0, 38.8*, 37.2*, 37.1, 36.9, 35.5*, 34.1, 34.0*, 33.2, 30.8, 30.7*, 27.8, 22.8, 22.6*, 22.4, 21.7*, 21.5, 21.5*, 21.2, 21.1, 20.1, 19.8, 17.8, 16.4*.

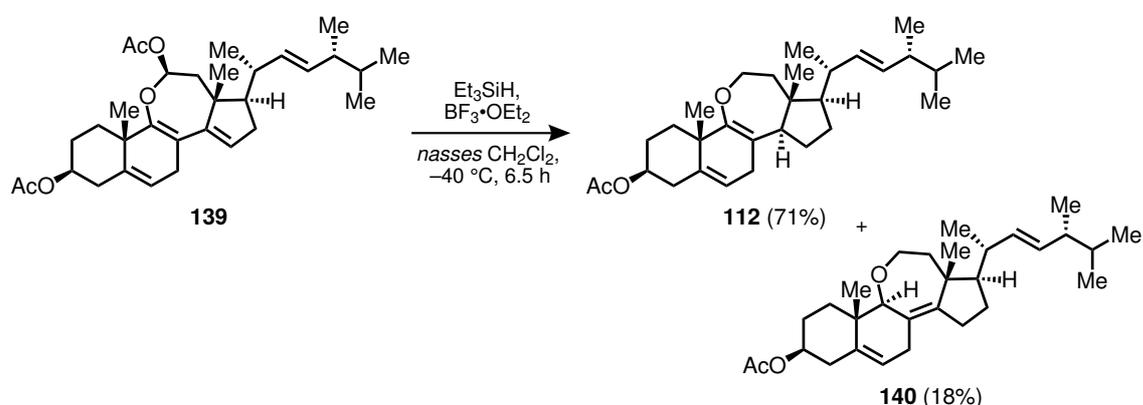
IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954 (m), 2924 (s), 2854 (m), 1760 (w), 1738 (m), 1459 (w), 1374 (w), 1243 (m), 1218 (w), 1024 (m).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 533.3237, gef.: 533.3245.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -79.7$ ($c = 1.02$, CHCl_3).

(22*E*)-9,11-Epoxy-9,11-secoergosta-5,8,22-trien-3 β -ylacetat (**112**) und

(22*E*)-9 β ,11-Epoxy-9,11-secoergosta-5,8(14),22-trien-3 β -ylacetat (**140**)



Et_3SiH (2.28 mL, 14.3 mmol, 15.0 Äq.) wurde zu einer Lösung des Lactolacetats **139** (487 mg, 954 μmol , 1.0 Äq.) in mit H_2O gesättigtem CH_2Cl_2 (9.5 mL) bei 25°C gegeben. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1.77 mL, 14.3 mmol, 15.0 Äq.) wurde über einen Zeitraum von 5 min bei -40°C zugegeben. Nach 6.5 h Rühren bei -40°C wurde NaHCO_3 (ges. wässr., 25 mL) zugegeben, auf 25°C erwärmen gelassen und die wässr. Phase mit CH_2Cl_2 (2×20 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (*n*Hexan/EtOAc 24:1 \rightarrow 9:1) ergab Enolether **112** (308 mg, 677 μmol , 71%) und Allylether **140** (77.1 mg, 169 μmol , 18%) jeweils als farbloses Öl.

Spektroskopische Daten des Enolethers **112**:

DC: $R_f = 0.48$ (*n*Hexan/EtOAc 6:1).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 5.35 (br s, 1H), 5.27 – 5.14 (m, 2H), 4.61 (tt, $J = 11.0, 5.0$ Hz, 1H), 4.02 (dt, $J = 12.2, 3.5$ Hz, 1H), 3.63 (td, $J = 12.1, 1.3$ Hz, 1H), 2.85 (t, $J = 10.3$ Hz, 1H), 2.72 – 2.53 (m, 2H), 2.42 – 2.25 (m, 2H), 2.16 – 2.06 (m, 1H), 2.03 (s, 3H), 2.00 – 1.79 (m, 4H), 1.78 – 1.57 (m, 5H), 1.50 – 1.33 (m, 4H), 1.29 (s, 3H), 1.01 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.90 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.83 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.81 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.75 (s, 3H).

¹³C-NMR: (101 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 170.6, 156.4, 137.3, 135.3, 132.5, 119.7, 115.3, 77.4, 74.1, 68.0, 57.0, 50.5, 46.1, 43.0, 42.5, 39.7, 39.6, 37.1, 33.2, 30.4, 27.5, 26.7, 24.1, 22.2, 21.6, 21.5, 20.1, 19.8, 17.7, 12.7.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (m), 2923 (s), 2853 (m), 1739 (m), 1459 (m), 1375 (w), 1241 (m), 1034 (w), 973 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für C₃₀H₄₆O₃Na⁺ [M + Na]⁺: 477.3339, gef.: 477.3356.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{19} = +93.1$ ($c = 1.00$, CHCl₃).

Spektroskopische Daten des Allylethers **140**:

DC: $R_f = 0.49$ (n Hexan/EtOAc 6:1).

¹H-NMR: (700 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 5.31 – 5.18 (m, 3H), 4.64 (tt, $J = 11.0, 4.6$ Hz, 1H), 4.01 (dt, $J = 12.0, 7.3$ Hz, 1H), 3.73 (s, 1H), 3.59 (dt, $J = 12.3, 6.8$ Hz, 1H), 2.71 (d, $J = 21.5$ Hz, 1H), 2.59 (d, $J = 21.9$ Hz, 1H), 2.43 (dd, $J = 13.6, 2.9$ Hz, 1H), 2.30 (dd, $J = 16.9, 7.9$ Hz, 1H), 2.26 – 2.15 (m, 2H), 2.09 (dt, $J = 13.5, 6.3$ Hz, 1H), 2.05 – 2.01 (m, 4H), 1.92 – 1.84 (m, 2H), 1.74 – 1.66 (m, 2H), 1.59 – 1.54 (m, 1H), 1.47 (dq, $J = 13.3, 6.6$ Hz, 1H), 1.42 – 1.26 (m, 4H), 1.21 (s, 3H), 1.04 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.00 (s, 3H), 0.93 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.84 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.83 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

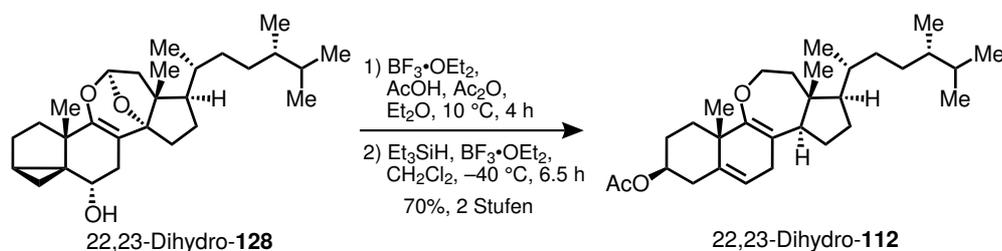
¹³C-NMR: (176 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 170.7, 146.2, 138.4, 135.3, 132.7, 125.1, 120.7, 88.7, 73.6, 67.2, 58.4, 47.0, 43.1, 42.0, 40.0, 38.1, 37.0, 35.1, 33.3, 31.1, 30.4, 27.9, 27.3, 22.5, 22.3, 21.6, 20.2, 19.8, 19.2, 17.8.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (m), 2929 (s), 2851 (m), 1739 (m), 1462 (m), 1376 (w), 1240 (m), 1178 (w), 1033 (w), 970 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für C₃₀H₄₆O₃Na⁺ [M + Na]⁺: 477.3339, gef.: 477.3338.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{22} = -35.1$ ($c = 0.13$, CHCl₃).

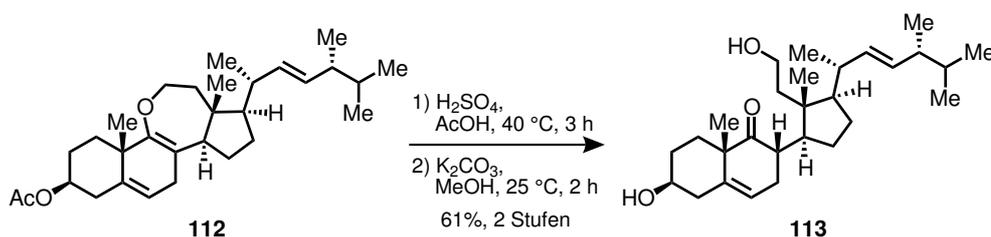
9,11-Epoxy-9,11-secoergosta-5,8-dien-3 β -ylacetat (22,23-Dihydro-**112**)



In Analogie zur oben beschriebenen Darstellung des Enolethers **112** konnte, ausgehend von Oxepanacetal 22,23-Dihydro-**128**, Enolether 22,23-Dihydro-**112** dargestellt werden und wurde als farbloses Öl in 70% Ausbeute über zwei Stufen erhalten.

- DC:** $R_f = 0.48$ (*n*Hexan/EtOAc 6:1).
- $^1\text{H-NMR}$:** (400 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 5.36 (s, 1H), 4.62 (tt, $J = 11.1, 5.0$ Hz, 1H), 4.01 (dt, $J = 12.2, 3.7$ Hz, 1H), 3.63 (td, $J = 12.1, 1.5$ Hz, 1H), 2.85 (t, $J = 10.4$ Hz, 1H), 2.72 – 2.54 (m, 2H), 2.42 – 2.26 (m, 2H), 2.07 – 1.94 (m, 5H), 1.94 – 1.77 (m, 2H), 1.76 – 1.51 (m, 5H), 1.47 – 1.32 (m, 6H), 1.30 (s, 3H), 1.27 – 1.15 (m, 2H), 0.98 – 0.90 (m, 4H), 0.85 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.78 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.77 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.75 (s, 3H).
- $^{13}\text{C-NMR}$:** (101 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 170.6, 156.5, 137.3, 119.7, 115.1, 74.1, 68.1, 57.1, 50.4, 46.2, 42.7, 39.6, 39.2, 37.1, 36.0, 34.1, 33.6, 31.6, 31.2, 30.5, 27.5, 27.0, 24.2, 21.5 (2C), 20.7, 20.0, 17.7, 15.6, 12.3.
- IR:** (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 (s), 2923 (s), 2851 (m), 1742 (m), 1463 (m), 1378 (m), 1241 (m), 1123 (w), 1026 (m).
- HRMS:** (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 479.3496, gef.: 479.3517.
- Opt. Akt.:** $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +83.6$ ($c = 0.99$, CHCl_3).

Leptosterol A (**113**)



H_2SO_4 (>95%, 2 Tropfen) wurde zu einer Lösung des Enolethers **112** (7.4 mg, 16 μmol , 1.0 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$) in AcOH (0.5 mL) bei 25 $^\circ\text{C}$ gegeben. Nach 3 h Rühren bei 40 $^\circ\text{C}$ wurde auf 25 $^\circ\text{C}$ abkühlen gelassen, mit EtOAc (5 mL) verdünnt und vorsichtig zu NaHCO_3 (ges. wässr., 5 mL) gegeben. Die wässr. Phase wurde mit EtOAc (2×5 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit NaCl (ges. wässr., 5 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Der Rückstand wurde in MeOH (0.5 mL) aufgenommen und mit K_2CO_3 (22.5 mg, 163 μmol , 10 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$) bei 25 $^\circ\text{C}$ versetzt. Nach 2 h Rühren bei 25 $^\circ\text{C}$ wurde mit H_2O (5 mL) verdünnt und die wässr. Phase mit EtOAc (3×5 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit NaCl (ges. wässr., 10 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 19:1 \rightarrow 9:1) ergab Leptosterol A (**113**) (4.3 mg, 10 μmol , 61% über zwei Stufen) als kristallinen Feststoff.

- Smp.:** 112 – 114 °C (CHCl₃).
- DC:** $R_f = 0.48$ (CHCl₃/EtOH 9:1).
- ¹H-NMR:** (700 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 5.48 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 5.25 (dd, $J = 15.3, 8.2$ Hz, 1H), 5.20 (dd, $J = 15.2, 7.6$ Hz, 1H), 3.90 – 3.83 (m, 1H), 3.76 – 3.68 (m, 1H), 3.54 – 3.47 (m, 1H), 3.03 (dt, $J = 14.2, 7.0$ Hz, 1H), 2.61 (dt, $J = 10.9, 8.2$ Hz, 1H), 2.46 – 2.40 (m, 2H), 2.29 – 2.23 (m, 1H), 2.19 – 2.14 (m, 1H), 2.05 – 1.99 (m, 1H), 1.95 – 1.92 (m, 1H), 1.88 – 1.80 (m, 2H), 1.75 – 1.66 (m, 3H), 1.58 – 1.57 (m, 1H), 1.54 – 1.44 (m, 3H), 1.38 (s, 3H), 1.35 – 1.27 (m, 3H), 1.03 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.91 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.83 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.81 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.68 (s, 3H).
- ¹³C-NMR:** (176 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 217.7, 140.6, 134.6, 133.0, 121.7, 71.6, 59.6, 49.7, 48.5, 45.7, 43.9, 43.2, 42.3, 40.8, 40.4, 38.3, 33.3 (2C), 31.2, 31.0, 24.9, 24.7, 23.0, 22.1, 20.2, 19.8, 17.8, 17.7.
- IR:** (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3337 (br w), 2953 (m), 2922 (s), 2852 (m), 1742 (w), 1463 (m), 1377 (w), 1155 (w), 1048 (w), 962 (w).
- HRMS:** (ESI-TOF) m/z ber. für C₂₈H₄₆O₃Na⁺ [M + Na]⁺: 453.3339, gef.: 453.3346.
- Opt. Akt.:** $[\alpha]_D^{24} = -38.3$ ($c = 0.21$, CHCl₃).

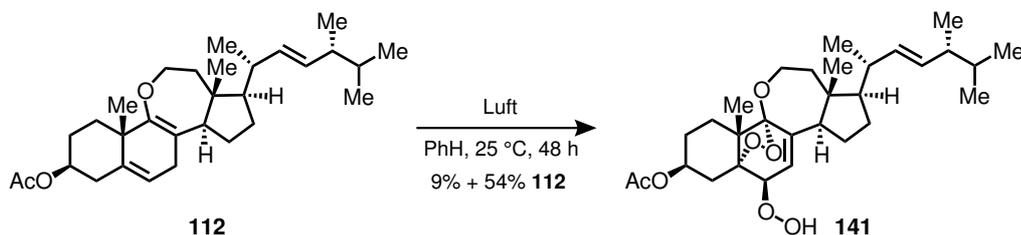
Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[82]

Tabelle 8. Vergleich der NMR-Daten von Leptosterol A (**113**) mit der Literatur.^[82]

#	Natürlich ^[82]		Synthetisch	
	¹ H-NMR ^a	¹³ C-NMR ^b	¹ H-NMR ^c	¹³ C-NMR ^d
1	1.51 m; 1.83 m	31.0	1.52 m; 1.84 m	31.1
2	1.95 m; 1.53 m	30.8	1.95 m; 1.53 m	30.8
3	3.50 m	71.4	3.52 m	71.4
4	2.41 m; 2.26 m	40.6	2.43 m; 2.27 m	40.7
5	-	140.4	-	140.4
6	5.48 d (5.6)	121.5	5.48 d (5.6)	121.5
7	2.44 m; 2.02 m	33.1	2.43 m; 2.03 m	33.1
8	3.03 dt (12.4, 6.8)	43.8	3.04 dt (14.2, 7.0)	43.8
9	-	217.7	-	217.5
10	-	48.4	-	48.4
11	3.87 m; 3.70 m	59.4	3.87 m; 3.72 m	59.4
12	1.66 m; 1.36 m	40.2	1.68 m; 1.35 m	40.3
13	-	45.4	-	45.5
14	2.61 m	42.1	2.62 dt (10.9, 8.2)	42.1
15	1.57 m; 1.30 m	24.6	1.57 m; 1.29 m	24.6
16	1.70 m; 1.33 m	24.7	1.70 m; 1.31 m	24.8
17	1.71 m	49.4	1.72 m	49.5
18	0.68 s	17.6	0.68 s	17.6
19	1.38 s	22.8	1.39 s	22.9
20	2.16 m	38.1	2.17 m	38.1
21	1.03 d (6.8)	21.9	1.03 d (6.8)	21.9
22	5.23 dd (15.2, 8.0)	134.4	5.25 dd (15.3, 8.2)	134.5
23	5.19 dd (15.2, 7.2)	132.8	5.20 dd (15.2, 7.6)	132.8
24	1.86 m	43.0	1.86 m	43.0
24 ¹	0.90 d (6.8)	17.5	0.91 d (6.8)	17.6
25	1.47 m	33.1	1.47 m	33.1
26	0.81 d (6.8)	19.7	0.81 d (6.8)	19.7
27	0.83 d (6.8)	20.0	0.83 d (6.8)	20.0

Alle Verschiebungen sind in ppm angegeben. Kopplungskonstanten stehen in Klammern und sind in Hz angegeben. m = Zentriertes Multipllett. Alle Spektren wurden in CDCl₃ aufgenommen und auf das Restlösungsmittelsignal bei $\delta_{\text{H}} = 7.26$ ppm bzw. $\delta_{\text{C}} = 77.0$ ppm kalibriert. ^a Bei 400 MHz aufgenommen. ^b Bei 100 MHz aufgenommen. ^c Bei 700 MHz aufgenommen. ^d Bei 176 MHz aufgenommen.

(22*E*)-5 α ,9 α -Epidioxy-9 β ,11-epoxy-6 β -hydroperoxy-9,11-secoergosta-7,22-dien-3 β -ylacetat (**141**)



Eine Lösung des Enolethers **112** (183 mg, 402 μ mol, 1.0 \ddot{A} q.) in PhH (8.0 mL) wurde für 48 h bei 25 °C an Luft stehen gelassen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 9:1 \rightarrow 3:1) ergab Hydroperoxid **141** (18.8 mg, 36.2 μ mol, 9%) als kristallinen Feststoff und nicht umgesetzten Enolether **112** (98.8 mg, 217 μ mol, 54%).

Smp.: 100 – 102 °C (CHCl₃).

DC: $R_f = 0.37$ (*n*Hexan/EtOAc 3:1).

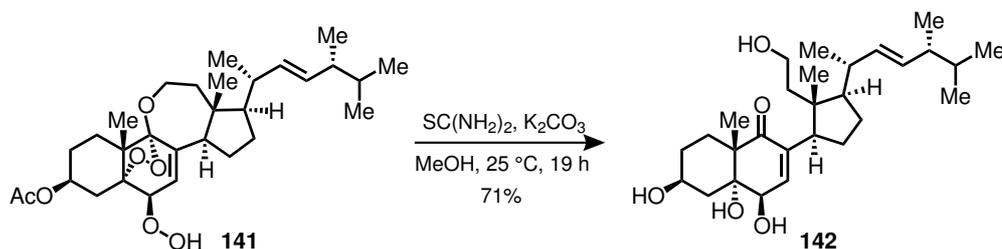
¹H-NMR: (700 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 8.38 (s, 1H), 5.82 (dd, $J = 4.2, 2.2$ Hz, 1H), 5.25 – 5.17 (m, 2H), 5.10 (tt, $J = 10.8, 4.8$ Hz, 1H), 4.28 (dd, $J = 3.8, 3.1$ Hz, 1H), 3.94 – 3.82 (m, 2H), 2.82 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 2.25 (td, $J = 14.7, 3.5$ Hz, 1H), 2.17 – 2.08 (m, 3H), 2.07 – 2.00 (m, 4H), 1.92 – 1.70 (m, 6H), 1.67 – 1.60 (m, 1H), 1.56 – 1.44 (m, 4H), 1.31 (s, 3H), 1.00 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.91 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.84 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.78 (s, 3H).

¹³C-NMR: (176 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 170.5, 144.6, 134.9, 132.9, 123.6, 111.7, 89.1, 85.5, 69.6, 63.7, 58.1, 50.4, 48.0, 45.3, 44.0, 43.1, 39.8, 33.2, 31.4, 28.2, 27.3, 26.5, 25.7, 21.9, 21.5, 20.1, 19.8, 17.9, 17.7, 15.7.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2952 (m), 2921 (s), 2851 (m), 1737 (m), 1460 (m), 1375 (w), 1239 (m), 1179 (w), 1032 (w), 970 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für C₃₀H₄₆O₇Na⁺ [M + Na]⁺: 541.3136, gef.: 541.3137.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{25} = +28.0$ ($c = 0.63$, CHCl₃).

Ganoderin A (**142**)

Thioharnstoff (16.9 mg, 222 μmol , 25.0 \AA q.) und K_2CO_3 (18.4 mg, 133 μmol , 15.0 \AA q.) wurden zu einer Lösung des Hydroperoxids **141** (4.6 mg, 8.9 μmol , 1.0 \AA q.) in MeOH (0.5 mL) bei 25 °C gegeben. Nach 19 h Rühren bei 25 °C wurde das Reaktionsgemisch mit EtOAc (15 mL) verdünnt und zu H_2O (5 mL) gegeben. Die wässr. Phase wurde mit EtOAc (2 \times 10 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden nacheinander mit H_2O (3 \times 10 mL) und NaCl (ges. wässr., 10 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 9:1) ergab Ganoderin A (**142**) (2.9 mg, 6.3 μmol , 71%) als kristallinen Feststoff.

Smp.: 186 – 188 °C (MeOH).

DC: $R_f = 0.14$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 9:1).

$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, Pyridin- d_5); δ [ppm] = 7.43 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H), 6.94 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 6.29 (s, 1H), 6.11 (br s, 1H), 5.60 (br s, 1H), 5.35 (dd, $J = 15.4, 8.6$ Hz, 1H), 5.25 (dd, $J = 15.3, 7.9$ Hz, 1H), 4.83 – 4.78 (m, 1H), 4.75 (t, $J = 4.8$ Hz, 1H), 4.37 (dd, $J = 14.2, 9.0$ Hz, 1H), 4.18 (dd, $J = 14.3, 8.8$ Hz, 1H), 3.82 (dd, $J = 10.8, 8.9$ Hz, 1H), 2.97 (dd, $J = 12.6, 11.6$ Hz, 1H), 2.81 (td, $J = 14.0, 3.5$ Hz, 1H), 2.50 (dd, $J = 13.0, 3.0$ Hz, 1H), 2.38 – 2.32 (m, 2H), 2.08 – 2.00 (m, 3H), 1.96 – 1.88 (m, 3H), 1.86 (s, 3H), 1.81 – 1.75 (m, 1H), 1.70 – 1.60 (m, 2H), 1.56 – 1.50 (m, 1H), 1.47 (dq, $J = 13.2, 6.6$ Hz, 1H), 1.15 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.04 (s, 3H), 0.97 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.87 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.86 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, Pyridin- d_5); δ [ppm] = 205.7, 141.6, 136.9, 136.2, 133.0, 77.2, 73.3, 67.3, 58.8, 51.1, 49.5, 47.1, 43.6, 43.6, 42.7, 41.7, 39.5, 33.7, 32.5, 29.3, 27.9, 26.5, 22.5, 22.2, 20.6, 20.3, 18.5, 18.2.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3346 (br m), 2954 (s), 2927 (m), 2871 (m), 1666 (s), 1469 (m), 1383 (m), 1370 (m), 1257 (w), 1042 (s), 1011 (s), 980 (m).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 485.3237, gef.: 485.3241.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -6.8$ ($c = 0.18$, MeOH).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[100]

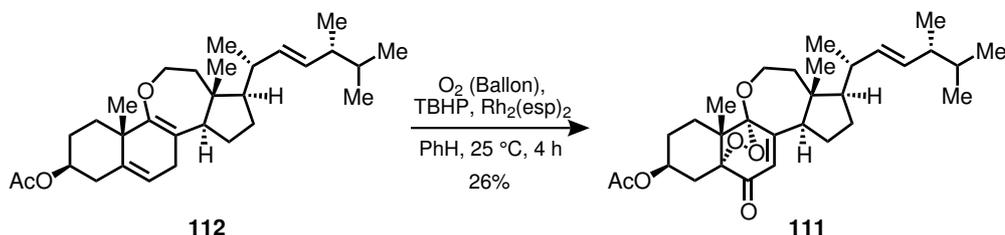
Tabelle 9. Vergleich der NMR-Daten von Ganoderin A (**142**) mit der Literatur.^[100]

#	Natürlich ^[100]		Synthetisch	
	¹ H-NMR ^a	¹³ C-NMR ^b	¹ H-NMR ^c	¹³ C-NMR ^d
1	2.77 br t (13.6); 2.03 – 1.95 m	29.0	2.77 td (14.0, 3.5) 2.04 – 1.96 m	29.0
2	2.35 – 2.25 m 2.03 – 1.95 m	32.2	2.34 – 2.28 m 2.04 – 1.96 m	32.3
3	4.81 – 4.69 m	67.0	4.79 – 4.74 m	67.0
4	2.93 br d (12.2); 2.46 br d (12.2)	41.1	2.93 dd (12.6, 11.6) 2.46 dd (13.0, 3.0)	41.4
5	-	77.0	-	77.0
6	4.71 br s	72.9	4.71 t (4.8)	73.0
7	6.90 br s	141.5	6.90 d (4.8)	141.3
8	-	136.6	-	136.6
9	-	205.4	-	205.5
10	-	49.1	-	49.2
11	4.33 dd (14.0, 9.0); 4.13 dd (14.0, 9.0)	58.5	4.33 dd (14.2, 9.0) 4.14 dd (14.3, 8.8)	58.5
12	2.03 – 1.95 m 1.90 – 1.83 m	42.4	2.03 – 1.95 m 1.92 – 1.84 m	42.5
13	-	46.8	-	46.8
14	3.78 dd (9.0, 6.0)	43.3	3.78 dd (10.8, 8.9)	43.4
15	1.67 – 1.56 m 1.53 – 1.46 m	26.1	1.66 – 1.56 m 1.52 – 1.46 m	26.2
16	1.79 – 1.71 m 1.67 – 1.56 m	27.6	1.77 – 1.71 m 1.66 – 1.56 m	27.6
17	1.90 – 1.83 m	50.5	1.92 – 1.84 m	50.8
18	1.00 s	18.1	1.00 s	18.2
19	1.82 s	22.2	1.82 s	22.2
20	2.37 – 2.26 m	39.1	2.34 – 2.28 m	39.2
21	1.10 d (6.8)	21.9	1.11 d (6.8)	22.0
22	5.29 dd (15.3, 8.2)	135.9	5.31 dd (15.4, 8.6)	135.9
23	5.20 dd (15.3, 7.8)	132.7	5.21 dd (15.3, 7.9)	132.8
24	1.90 – 1.83 m	43.2	1.92 – 1.84 m	43.3
24 ¹	0.92 d (6.8)	17.8	0.93 d (6.8)	17.9
25	1.46 – 1.36 m	33.5	1.47 dq (13.2, 6.6)	33.5
26	0.81 d (6.8)	19.9 ^e	0.82 d (6.8)	20.0
27	0.83 d (6.8)	20.3	0.83 d (6.8)	20.3

Alle Verschiebungen sind in ppm angegeben. Kopplungskonstanten stehen in Klammern und sind in Hz angegeben. Alle Spektren wurden in Pyridin-d₅ aufgenommen und auf das Restlösungsmittelsignal bei $\delta_{\text{H}} = 7.18$ ppm bzw. $\delta_{\text{C}} = 123.6$ ppm kalibriert.

^a Bei 500 MHz aufgenommen. ^b Bei 125 MHz aufgenommen. ^c Bei 700 MHz aufgenommen. ^d Bei 176 MHz aufgenommen. ^e In Publikation als 29.9 notiert, jedoch aus Originalspektrum ist 19.9 erkennbar.

(22*E*)-5 α ,9 α -Epidioxy-9 β ,11-epoxy-6-oxo-9,11-secoergosta-7,22-dien-3 β -ylacetat (**111**)



Bis[rhodium($\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -tetramethyl-1,3-benzoldipropionsäure)] (0.61 mg, 0.80 μmol , 1 mol%) und *tert*-Butylhydroperoxid (70% *w/w* in H_2O , 55 μL , 0.40 μmol , 5.0 Äq.) wurden zu einer Lösung des Enolethers **112** (36.4 mg, 80.0 μmol , 1.0 Äq.) in PhH (4.0 mL) bei 25 $^\circ\text{C}$ gegeben. Nach 4 h Rühren bei 25 $^\circ\text{C}$ unter einer Sauerstoffatmosphäre (Ballon) wurde Na_2SO_3 (ges. wässr., 4 mL) zugegeben, die Sauerstoffatmosphäre entfernt und für 30 min gerührt. Die wässr. Phase wurde mit EtOAc (3 \times 5 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit NaCl (ges. wässr., 10 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 4:1 \rightarrow 3:1) ergab Endoperoxid **111** (10.4 mg, 20.8 μmol , 26%) als kristallinen Feststoff.

Smp.: 112 – 114 $^\circ\text{C}$ (CHCl_3).

DC: $R_f = 0.44$ (*n*Hexan/EtOAc 3:1).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 6.19 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 5.28 – 5.15 (m, 2H), 5.08 (tt, $J = 11.2, 4.6$ Hz, 1H), 4.01 (ddd, $J = 12.9, 5.9, 3.5$ Hz, 1H), 3.90 (ddd, $J = 12.7, 9.0, 2.5$ Hz, 1H), 3.08 – 2.95 (m, 1H), 2.33 (td, $J = 14.3, 3.7$ Hz, 1H), 2.19 (ddd, $J = 14.9, 4.7, 1.6$ Hz, 1H), 2.12 (q, $J = 7.3$ Hz, 1H), 2.09 – 2.01 (m, 4H), 1.95 (ddd, $J = 14.5, 6.0, 2.5$ Hz, 1H), 1.90 – 1.69 (m, 6H), 1.68 – 1.55 (m, 2H), 1.52 – 1.40 (m, 3H), 1.27 (s, 3H), 1.02 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.91 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.83 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.80 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (101 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 194.0, 170.3, 162.4, 134.5, 133.2, 128.5, 111.9, 93.7, 69.2, 64.0, 58.2, 53.9, 51.2, 46.3, 43.7, 43.0, 39.6, 33.2, 28.3, 26.8, 26.6, 26.5, 25.3, 21.9, 21.4, 20.1, 19.8, 17.7, 17.2, 16.0.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954 (s), 2924 (s), 2854 (m), 1740 (s), 1686 (s), 1460 (m), 1368 (m), 1247 (s), 1161 (m), 1047 (m), 970 (m), 876 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{Na}^+$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 523.3030, gef.: 523.3035.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +23.4$ ($c = 1.02, \text{CHCl}_3$).

In Eintrag 22 und 23, Tabelle 6 ist die Darstellung weiterer Derivate des Endoperoxids **111**

ausgehend von den Enolethern 22,23-Dihydro-**112** und 14-*epi*-**112** beschrieben und lieferte 22,23-Dihydro-**111** als kristallinen Feststoff und 14-*epi*-**111** als farbloses Öl.

Spektroskopische Daten von 22,23-Dihydro-**111**:

Smp.: 111 – 112 °C (CHCl₃).

DC: $R_f = 0.44$ (*n*Hexan/EtOAc 3:1).

¹H-NMR: (700 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 6.20 (s, 1H), 5.08 (tt, $J = 10.4, 4.4$ Hz, 1H), 4.01 (ddd, $J = 12.8, 5.8, 3.5$ Hz, 1H), 3.93 – 3.87 (m, 1H), 3.03 (t, $J = 9.8, 9.3$ Hz, 1H), 2.34 (td, $J = 14.6, 3.3$ Hz, 1H), 2.20 (dd, $J = 15.0, 4.6$ Hz, 1H), 2.09 – 2.02 (m, 4H), 2.00 – 1.95 (m, 2H), 1.89 – 1.80 (m, 2H), 1.78 – 1.69 (m, 2H), 1.64 (dt, $J = 14.2, 3.1$ Hz, 1H), 1.59 – 1.55 (m, 2H), 1.48 – 1.36 (m, 5H), 1.26 (s, 3H), 1.23 – 1.20 (m, 1H), 1.02 – 0.96 (m, 2H), 0.94 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H), 0.86 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.81 (s, 3H), 0.80 – 0.77 (m, 6H).

¹³C-NMR: (176 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 194.0, 170.3, 162.5, 128.6, 111.9, 93.7, 69.3, 64.1, 58.3, 54.0, 51.2, 46.4, 43.9, 39.2, 35.9, 33.4, 31.7, 31.0, 28.3, 26.9 (2C), 26.7, 25.5, 21.4, 20.6, 19.6, 17.8, 17.2, 15.8, 15.6.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2951 (m), 2921 (s), 2852 (m), 1740 (w), 1462 (m), 1376 (w), 1247 (w), 1247 (w), 1162 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für C₃₀H₄₆O₆Na⁺ [M + Na]⁺: 525.3187, gef.: 525.3195.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{22} = +48.7$ ($c = 0.08$, CHCl₃).

Spektroskopische Daten von 14-*epi*-**111**:

DC: $R_f = 0.55$ (*n*Hexan/EtOAc 3:1).

¹H-NMR: (700 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 6.02 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H), 5.27 – 5.17 (m, 2H), 5.08 (tt, $J = 11.4, 4.8$ Hz, 1H), 4.18 – 4.11 (m, 1H), 4.03 (ddd, $J = 11.6, 4.1, 2.2$ Hz, 1H), 2.73 (dt, $J = 7.6, 2.1$ Hz, 1H), 2.38 (ddd, $J = 14.9, 4.8, 1.7$ Hz, 1H), 2.27 – 2.15 (m, 2H), 2.15 – 2.08 (m, 1H), 2.08 – 2.00 (m, 4H), 1.91 – 1.79 (m, 3H), 1.76 – 1.68 (m, 2H), 1.65 – 1.56 (m, 2H), 1.51 – 1.39 (m, 4H), 1.09 (s, 3H), 0.99 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.94 (s, 3H), 0.93 – 0.88 (m, 3H), 0.84 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

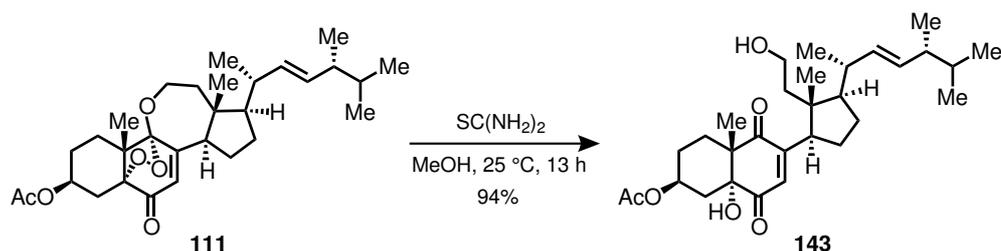
¹³C-NMR: (176 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 193.1, 170.4, 170.1, 134.8, 133.0, 125.0, 109.9, 91.5, 69.2, 65.8, 56.9, 54.7, 53.6, 47.6, 43.0, 39.0, 38.9, 33.2, 27.6, 27.5, 27.2, 27.0, 24.8, 21.9, 21.4, 21.0, 20.1, 19.8, 17.7, 15.0.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2952 (m), 2922 (s), 2853 (m), 1742 (w), 1687 (w), 1459 (w), 1377 (w), 1235 (w), 1171 (w), 975 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für C₃₀H₄₄O₆Na⁺ [M + Na]⁺: 523.3030, gef.: 523.3041.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{23} = -26.1$ ($c = 0.18$, CHCl₃).

(22*E*)-5 α ,11-Dihydroxy-6,9-dioxo-9,11-secoergosta-7,22-dien-3 β -ylacetat (**143**)



Thioharnstoff (44.9 mg, 590 μ mol, 15.0 $\ddot{\text{A}}$ q.) wurde zu einer Lösung des Endoperoxids **111** (19.7 mg, 39.3 μ mol, 1.0 $\ddot{\text{A}}$ q) in MeOH (1.2 mL) bei 25 °C gegeben. Nach 13 h Rühren bei 25 °C wurde Kieselgel (3 g) zugegeben und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 2:1 \rightarrow 1:1) ergab 1,4-Chinon **143** (18.6 mg, 37.0 μ mol, 94%) als kristallinen Feststoff.

Smp.: 149 – 152 °C (CHCl₃).

DC: $R_f = 0.35$ (*n*Hexan/EtOAc 1:1).

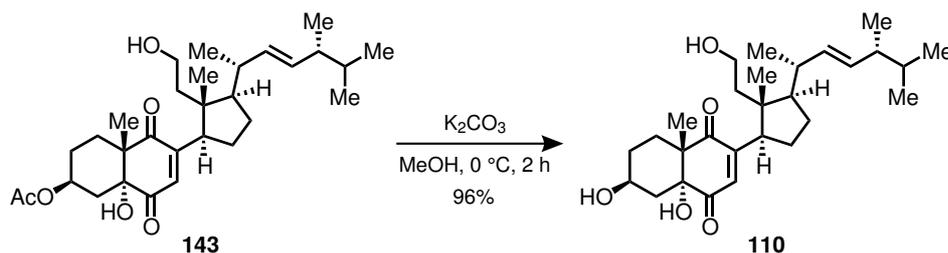
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 6.47 (s, 1H), 5.29 – 5.17 (m, 2H), 5.04 (tt, $J = 11.2, 4.9$ Hz, 1H), 3.89 – 3.76 (m, 2H), 3.73 – 3.65 (m, 1H), 3.48 (dd, $J = 10.3, 8.5$ Hz, 1H), 2.32 – 2.13 (m, 3H), 2.02 (s, 3H), 2.00 – 1.93 (m, 2H), 1.85 (dt, $J = 13.4, 6.5$ Hz, 1H), 1.80 – 1.42 (m, 10H), 1.20 (s, 3H), 1.10 (ddd, $J = 14.7, 8.6, 5.7$ Hz, 1H), 1.03 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.91 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.83 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.81 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.69 (s, 3H).

¹³C-NMR: (101 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 202.9, 197.9, 171.2, 152.0, 134.6, 134.3, 133.4, 80.1, 70.1, 59.2, 52.3, 50.5, 47.6, 44.2, 43.1, 41.1, 38.8, 33.2, 31.9, 26.7, 26.1, 26.0, 25.8, 21.7, 21.4, 20.4, 20.2, 19.8, 18.3, 17.7.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2952 (m), 2923 (s), 2853 (m), 1741 (w), 1714 (w), 1685 (w), 1464 (m), 1378 (w), 1276 (w), 1017 (w), 891 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für C₃₀H₄₆O₆Na⁺ [M + Na]⁺: 525.3187, gef.: 525.3178.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{24} = -11.0$ ($c = 1.02$, CHCl₃).

(22*E*)-3 β ,5 α ,11-Trihydroxy-9,11-secoergosta-7,22-dien-6,9-dion (**110**)

K_2CO_3 (38.8 mg, 280 μmol , 10.0 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$) wurde zu einer Lösung des Acetats **143** (14.1 mg, 28.0 μmol , 1.0 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$) in MeOH (1.3 mL) bei 0 $^\circ\text{C}$ gegeben. Nach 2 h Rühren bei 0 $^\circ\text{C}$ wurde mit H_2O (10 mL) verdünnt und die wässr. Phase mit EtOAc ($3 \times 10\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit NaCl (ges. wässr., 10 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 19:1) ergab Triol **110** (12.4 mg, 26.9 μmol , 96%) als kristallinen Feststoff.

Smp.: 183 – 185 $^\circ\text{C}$ (Aceton).

DC: $R_f = 0.28$ ($\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 9:1).

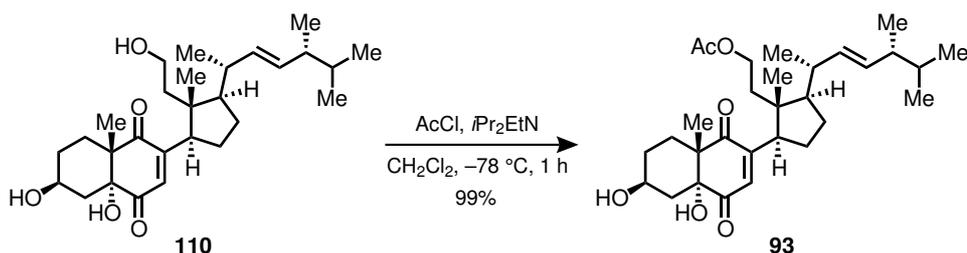
$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, Aceton- d_6); δ [ppm] = 6.46 (s, 1H), 5.35 (dd, $J = 15.3, 8.1\text{ Hz}$, 1H), 5.28 (dd, $J = 15.3, 7.4\text{ Hz}$, 1H), 5.06 (s, 1H), 3.95 (td, $J = 11.3, 5.5\text{ Hz}$, 1H), 3.77 – 3.60 (m, 3H), 3.41 (dd, $J = 10.6, 8.5\text{ Hz}$, 1H), 3.25 (t, $J = 4.8\text{ Hz}$, 1H), 2.89 (s, 1H), 2.35 – 2.24 (m, 1H), 2.20 (td, $J = 14.2, 4.0\text{ Hz}$, 1H), 2.14 – 2.07 (m, 1H), 1.94 – 1.56 (m, 9H), 1.55 – 1.39 (m, 2H), 1.27 – 1.20 (m, 1H), 1.19 (s, 3H), 1.08 (d, $J = 6.9\text{ Hz}$, 3H), 0.94 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 3H), 0.86 (d, $J = 6.9\text{ Hz}$, 3H), 0.84 (d, $J = 6.9\text{ Hz}$, 3H), 0.77 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (101 MHz, Aceton- d_6); δ [ppm] = 202.9, 198.7, 151.8, 135.6, 135.2, 133.5, 80.9, 66.6, 58.4, 53.0, 51.6, 48.1, 44.6, 43.9, 42.5, 39.4, 36.4, 33.9, 30.9, 27.6, 27.0, 26.6, 22.1, 20.6, 20.4, 20.0, 18.4, 18.0.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3348 (br w), 2955 (s), 2924 (s), 2854 (m), 1739 (w), 1686 (s), 1464 (m), 1379 (m), 1268 (m), 1169 (w), 988 (m)

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_5\text{Na}^+$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$: 483.3081, gef.: 483.3087.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +20.6$ ($c = 0.86$, Aceton).

Pinnisterol D (**93**)

*i*Pr₂EtN (20 μL, 0.11 mmol, 21 Äq.) und AcCl (0.1 M in CH₂Cl₂, 65 μL, 6.5 μmol, 1.2 Äq.) wurden bei -78 °C zu einer Lösung des Triol **110** (2.5 mg, 5.4 μmol, 1.0 Äq.) gegeben. Nach 30 min Rühren bei -78 °C wurde erneut AcCl (0.1 M in CH₂Cl₂, 65 μL, 6.5 μmol, 1.2 Äq.) zugegeben und für weitere 30 min bei -78 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit H₂O (1 mL) versetzt, auf 25 °C erwärmen gelassen und zu NH₄Cl (ges. wässr., 5 mL) gegeben. Die wässr. Phase wurde mit EtOAc (2 × 5 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit NaCl (ges. wässr., 5 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 19:1) ergab Pinnisterol D (**93**) (2.7 mg, 5.4 μmol, 99%) als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.39$ (CHCl₃/EtOH 9:1).

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 6.45 (s, 1H), 5.31 – 5.17 (m, 2H), 4.27 – 4.11 (m, 2H), 4.11 – 3.95 (m, 1H), 3.38 (dd, $J = 10.4, 7.6$ Hz, 1H), 2.27 – 2.11 (m, 3H), 2.04 – 1.96 (m, 4H), 1.91 – 1.41 (m, 13H), 1.29 – 1.22 (m, 1H), 1.21 (s, 3H), 1.05 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.91 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.84 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.73 (s, 3H).

¹³C-NMR: (176 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 201.7, 197.6, 171.2, 152.2, 134.2, 134.0, 133.6, 80.8, 66.8, 61.2, 52.2, 51.2, 47.6, 44.1, 43.2, 38.5, 37.3, 35.9, 33.2, 30.1, 27.2, 26.1, 25.8, 22.0, 21.3, 20.6, 20.2, 19.8, 18.1, 17.7.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3450 (br w), 2955 (m), 2922 (s), 2852 (m), 1740 (w), 1686 (w), 1459 (w), 1377 (w), 1241 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für C₃₀H₄₆O₆Na⁺ [M + Na]⁺: 525.3187, gef.: 525.3190.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{23} = +36.8$ ($c = 0.23$, CHCl₃).

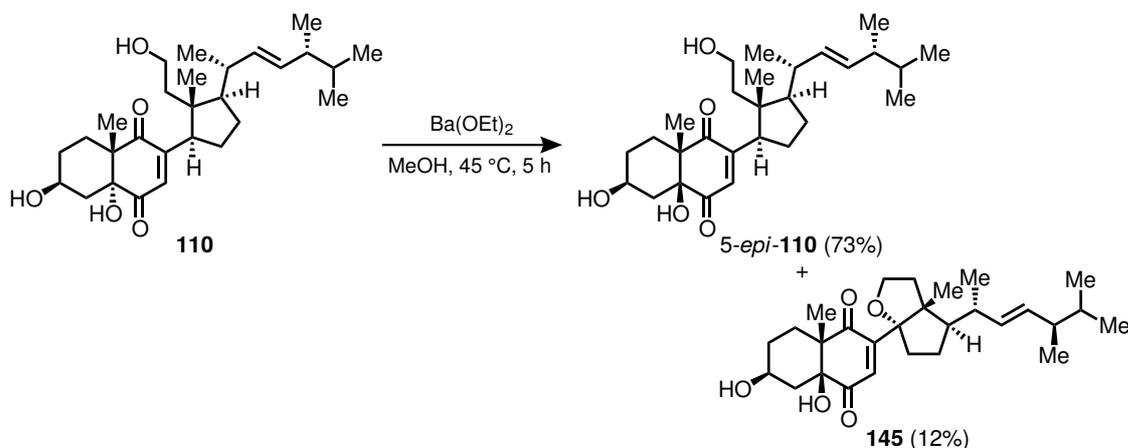
Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[67]

Tabelle 10. Vergleich der NMR-Daten von Pinnisterol D (**93**) mit der Literatur.^[67]

#	Natürlich ^[67]		Synthetisch	
	¹ H-NMR ^a	¹³ C-NMR ^b	¹ H-NMR ^c	¹³ C-NMR ^d
1	2.21 m; 1.78 m	25.9	2.22 m; 1.79 m	25.9
2	2.00 m; 1.49 m	29.9	2.00 m; 1.50 m	29.9
3	4.03 m	66.7	4.03 m	66.7
4	2.17 m; 1.79 m	35.7	2.18 m; 1.80 m	35.8
5	-	80.6	-	80.6
6	-	197.5	-	197.4
7	6.45 s	134.1	6.45 s	134.1
8	-	152.0	-	152.0
9	-	201.6	-	201.5
10	-	52.0	-	52.0
11	4.18 m	61.0	4.17 m	61.0
12	1.68 m; 1.26 ddd (14.8, 9.2, 5.6)	37.1	1.67 m; 1.26 m	37.1
13	-	47.4	-	47.4
14	3.37 dd (10.8, 8.0)	43.9	3.38 dd (10.4, 7.6)	43.9
15	1.75 m; 1.66 m	27.1	1.75 m; 1.64 m	27.1
16	1.78 m; 1.57 m	25.6	1.79 m; 1.55 m	25.7
17	1.81 m	51.0	1.81 m	51.1
18	0.73 s	18.0	0.73 s	18.0
19	1.21 s	20.5	1.21 s	20.5
20	2.24 m	38.3	2.23 m	38.3
21	1.05 d (6.8)	21.8	1.05 d (6.8)	21.8
22	5.23 dd (14.8, 6.8)	133.8	5.24 m	133.8
23	5.26 dd (14.8, 6.8)	133.5	5.24 m	133.5
24	1.86 m	43.0	1.86 m	43.0
24 ¹	0.91 d (6.8)	17.5	0.91 d (6.8)	17.5
25	1.46 m	33.1	1.47 m	33.1
26	0.84 d (7.2)	20.0	0.84 d (7.2)	20.0
27	0.82 d (7.2)	19.7	0.82 d (7.2)	19.7
11-OAc	-	171.1	-	171.1
	2.02 s	21.1	2.02 s	21.1

Alle Verschiebungen sind in ppm angegeben. Kopplungskonstanten stehen in Klammern und sind in Hz angegeben. m = Zentriertes Multipllett. Alle Spektren wurden in CDCl₃ aufgenommen und auf das Restlösungsmittelsignal bei $\delta_{\text{H}} = 7.26$ ppm bzw. $\delta_{\text{C}} = 77.0$ ppm kalibriert. ^a Bei 400 MHz aufgenommen. ^b Bei 100 MHz aufgenommen. ^c Bei 400 MHz aufgenommen. ^d Bei 176 MHz aufgenommen.

(22*E*)-3 β ,5 β ,11-Trihydroxy-9,11-secoergosta-7,22-dien-6,9-dion (5-*epi*-**110**) und
(22*E*)-3 β ,5 β -Dihydroxy-11,14-epoxy-9,11-secoergosta-7,22-dien-6,9-dion (**145**)



Ba(OEt)_2 (10% *w/v* in EtOH , 100 μL , 44.0 μmol , 5.5 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$) wurde zu einer Lösung des 5 α -Hydroxyketons **110** (3.7 mg, 8.0 μmol , 1.0 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$) in MeOH (0.4 mL) bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Nach 5 h Rühren bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ wurde auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ abkühlen gelassen, NH_4Cl (ges. wässr., 5 mL) zugegeben und die wässr. Phase mit EtOAc ($3 \times 5\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit NaCl (ges. wässr., 5 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 19:1) ergab 5 β -Hydroxyketon 5-*epi*-**110** (2.7 mg, 5.9 μmol , 74%) und Tetrahydrofuran **145** (0.4 mg, 0.9 μmol , 11%) jeweils als kristallinen Feststoff.

Spektroskopische Daten des 5 β -Hydroxyketons 5-*epi*-**110**:

Smp.: 93 – 95 $^\circ\text{C}$ (CHCl_3).

DC: $R_f = 0.38$ ($\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 19:1).

$^1\text{H-NMR}$: (700 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 6.66 (s, 1H), 5.37 – 5.14 (m, 2H), 4.34 (br s, 1H), 4.01 (s, 1H), 3.91 – 3.83 (m, 1H), 3.76 – 3.70 (m, 1H), 3.54 (t, $J = 9.4\text{ Hz}$, 1H), 2.20 (s, 1H), 2.12 (d, $J = 14.4\text{ Hz}$, 1H), 1.93 – 1.78 (m, 6H), 1.76 – 1.70 (m, 1H), 1.68 – 1.61 (m, 5H), 1.47 (dq, $J = 12.2, 6.8\text{ Hz}$, 1H), 1.37 – 1.28 (m, 1H), 1.18 – 1.15 (m, 1H), 1.12 (s, 3H), 1.05 (d, $J = 6.3\text{ Hz}$, 3H), 0.92 (d, $J = 6.5\text{ Hz}$, 3H), 0.90 – 0.86 (m, 1H), 0.84 (d, $J = 6.6\text{ Hz}$, 3H), 0.82 (d, $J = 6.6\text{ Hz}$, 3H), 0.68 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 202.0, 201.0, 154.7, 134.1, 133.8, 133.6, 81.1, 65.3, 59.3, 55.7, 50.8, 48.1, 44.2, 43.2, 41.2, 40.6, 38.7, 33.2, 29.6, 27.1, 26.2, 23.9, 23.3, 21.8, 20.2, 19.8, 18.4, 17.7.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3425 (br w), 2953 (m), 2922 (s), 2852 (m), 1739 (w), 1682 (w), 1458 (m), 1377 (w), 1151 (w), 1044 (w), 973 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $C_{28}H_{44}O_5Na^+$ $[M + Na]^+$: 483.3081, gef.: 483.3088.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{26} = +16.9$ ($c = 0.33$, $CHCl_3$).

Spektroskopische Daten des Tetrahydrofurans **145**:

Smp.: 153 – 154 °C ($CHCl_3$).

DC: $R_f = 0.42$ (n Hexan/EtOAc 1:1).

1H -NMR: (700 MHz, $CDCl_3$); δ [ppm] = 7.02 (s, 1H), 5.31 (dd, $J = 15.3, 7.7$ Hz, 1H), 5.23 (dd, $J = 15.5, 8.7$ Hz, 1H), 4.29 (s, 1H), 4.06 – 4.00 (m, 4H), 2.19 – 2.14 (m, 1H), 2.10 – 2.04 (m, 3H), 1.98 – 1.81 (m, 6H), 1.73 – 1.59 (m, 4H), 1.50 (dd, $J = 12.0, 5.7$ Hz, 1H), 1.28 (s, 1H), 1.08 – 1.05 (m, 6H), 0.94 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.93 (s, 3H), 0.85 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.84 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

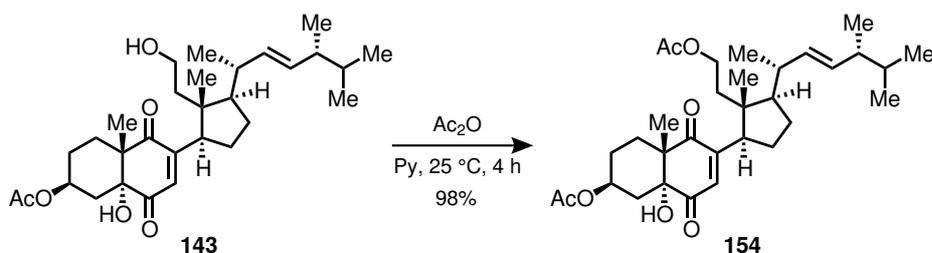
^{13}C -NMR: (176 MHz, $CDCl_3$); δ [ppm] = 201.0, 200.7, 157.9, 134.9, 133.1, 133.0, 96.9, 80.7, 66.3, 65.3, 58.7, 55.9, 51.3, 43.0, 40.9, 39.8, 39.1, 38.7, 33.2, 32.0, 29.7, 23.9, 22.9, 21.2, 20.1, 19.8, 18.9, 17.7.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2952 (m), 2921 (s), 2852 (m), 1740 (w), 1461 (m), 1377 (m), 1243 (w), 1170 (w), 966 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $C_{28}H_{42}O_5Na^+$ $[M + Na]^+$: 481.2924, gef.: 481.2926.

Opt. Akt.: $[\alpha]_D^{26} = -30.7$ ($c = 0.04$, $CHCl_3$).

(22*E*)-5 α -Hydroxy-6,9-dioxo-9,11-secoergosta-7,22-dien-3 β ,11-diylldiacetat (**154**)

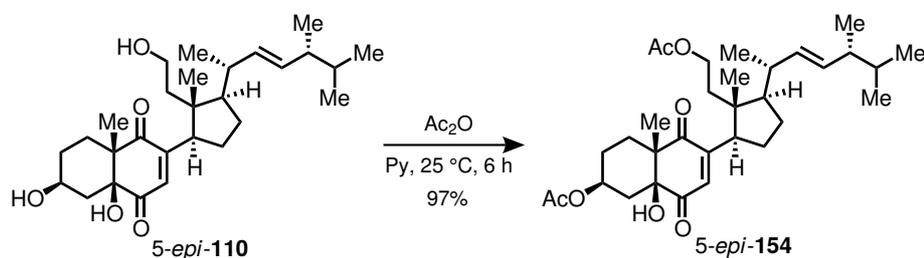


Ac_2O (200 μ L, 2.12 mmol, 312 $\ddot{A}q143 (3.4 mg, 6.8 μ mol, 1.0 $\ddot{A}qNaHCO_3$ (ges. wässr., 5 mL) zugegeben. Es wurde 15 min bei 25 °C gerührt und die wässr. Phase mit EtOAc (2 \times 5 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit $NaCl$ (ges. wässr., 5 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, n Hexan/EtOAc 3:1 \rightarrow 2:1) ergab Diacetat **154** (4.0 mg, 6.6 μ mol, 98%) als kristallinen Feststoff.$

Smp.: 139 – 142 °C ($CHCl_3$).

- DC:** $R_f = 0.44$ (*n*Hexan/EtOAc 2:1).
- ¹H-NMR:** (700 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 6.45 (s, 1H), 5.29 – 5.21 (m, 2H), 5.06 (tt, $J = 11.4, 5.0$ Hz, 1H), 4.22 – 4.13 (m, 2H), 3.37 (dd, $J = 10.3, 8.2$ Hz, 1H), 2.87 (s, 1H), 2.32 – 2.19 (m, 3H), 2.04 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 2.01 – 1.96 (m, 1H), 1.87 (dq, $J = 13.2, 6.5$ Hz, 1H), 1.83 – 1.73 (m, 4H), 1.70 – 1.66 (m, 1H), 1.62 – 1.54 (m, 3H), 1.47 (dq, $J = 13.1, 6.5$ Hz, 1H), 1.31 – 1.26 (m, 1H), 1.21 (s, 3H), 1.06 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.91 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.84 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.73 (s, 3H).
- ¹³C-NMR:** (176 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 201.4, 197.6, 171.2, 170.9, 152.1, 134.2, 134.0, 133.6, 80.3, 69.8, 61.2, 52.1, 51.2, 47.6, 44.0, 43.2, 38.5, 37.3, 33.2, 32.1, 27.3, 26.1, 25.9, 25.8, 22.0, 21.4, 21.3, 20.4, 20.2, 19.8, 18.1, 17.7.
- IR:** (Film); $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3429 (br w), 2954 (m), 2923 (s), 2853 (m), 1739 (m), 1686 (m), 1460 (m), 1365 (m), 1239 (s), 1157 (w), 1022 (w), 970 (w).
- HRMS:** (ESI-TOF) m/z ber. für C₃₂H₄₈O₇Na⁺ [M + Na]⁺: 567.3292, gef.: 567.3298.
- Opt. Akt.:** $[\alpha]_D^{25} = -28.2$ ($c = 0.78$, CHCl₃).

(22*E*)-5 β -Hydroxy-6,9-dioxo-9,11-secoergosta-7,22-dien-3 β ,11-diyldiacetat (5-*epi*-**154**)



Ac₂O (200 μ L, 2.12 mmol, 348 \ddot{A} q.) wurde zu einer Lösung des Triols 5-*epi*-**110** (2.8 mg, 6.1 μ mol, 1.0 \ddot{A} q.) in Pyridin (0.4 mL) bei 25 °C gegeben. Nach 6 h Rühren bei 25 °C wurde auf 0 °C gekühlt und NaHCO₃ (ges. wässr., 5 mL) zugegeben. Es wurde 15 min bei 25 °C gerührt und die wässr. Phase mit EtOAc (2 \times 5 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit NaCl (ges. wässr., 5 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*Hexan/EtOAc 3:1 \rightarrow 2:1) ergab Diacetat 5-*epi*-**154** (3.2 mg, 5.9 μ mol, 97%) als farbloses Öl.

- DC:** $R_f = 0.45$ (*n*Hexan/EtOAc 2:1).
- ¹H-NMR:** (700 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 6.62 (s, 1H), 5.28 – 5.21 (m, 2H), 5.00 (tt, $J = 3.4, 2.5$ Hz, 1H), 4.25 – 4.15 (m, 2H), 3.72 (s, 1H), 3.41 (dd, $J = 10.2, 8.5$ Hz, 1H),

2.26 – 2.19 (m, 1H), 2.10 – 2.06 (m, 4H), 2.04 (s, 3H), 1.89 – 1.59 (m, 12H), 1.47 (dq, $J = 13.2, 6.7$ Hz, 1H), 1.14 (s, 3H), 1.06 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.92 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.89 – 0.86 (m, 1H), 0.84 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.70 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (176 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 201.3, 201.2, 171.2, 170.6, 153.7, 134.1, 133.9, 133.7, 79.5, 67.4, 61.1, 55.5, 51.3, 47.8, 43.7, 43.2, 38.5, 37.9, 37.2, 33.2, 27.3, 26.4, 26.0, 24.7, 23.2, 21.9, 21.6, 21.3, 20.2, 19.8, 18.2, 17.7.

IR: (Film); $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954 (m), 2923 (s), 2853 (m), 1739 (m), 1681 (m), 1459 (m), 1376 (m), 1244 (m), 1150 (w), 1025 (w).

HRMS: (ESI-TOF) m/z ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_7\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 567.3292, gef.: 567.3298.

Opt. Akt.: $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -14.0$ ($c = 0.26, \text{CHCl}_3$).

Literatur

- [1] G. Habermehl, P. E. Hammann, H. C. Krebs, W. Ternes, *Naturstoffchemie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, DE, **2008**.
- [2] E. Breitmaier, *Terpene: Aromen, Düfte, Pharmaka, Pheromone*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, DE, **2005**.
- [3] D. Lednicer, *Steroid Chemistry at a Glance*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2010**.
- [4] A. Sauvage, M. Levy, *Dexamethasone*, Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, USA, **2013**.
- [5] World Health Organization, *The selection and use of essential medicines: report of the WHO Expert Committee, 2017 (including the 20th WHO Model List of Essential Medicines and the 6th WHO Model List of Essential Medicines for Children)*, World Health Organization (WHO), Genf, CH, **2017**.
- [6] a) A. Mondon, *Angew. Chem.* **1953**, *65*, 333–342; b) G. D. Brown, *Nat. Prod. Rep.* **1998**, *15*, 653–696; c) L. J. Mulheirn, P. J. Ramm, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 259–291; d) J. W. Pelley, *Elsevier's Integrated Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam, NL, **2007**.
- [7] a) I. M. Heilbron, E. D. Kamm, W. M. Owens, *J. Chem. Soc.* **1926**, *129*, 1630–1644; b) R. G. Langdon, K. Bloch, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1869–1870; c) R. B. Woodward, K. Bloch, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2023–2024; d) E. J. Corey, W. E. Russey, P. R. O. de Montellano, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4750–4751; e) E. E. Van Tamelen, J. D. Willett, R. B. Clayton, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3371–3373.
- [8] a) A. Eschenmoser, D. Arigoni, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 3011–3050; b) G. Stork, A. W. Burgstahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5068–5077; c) A. Eschenmoser, L. Ruzicka, O. Jeger, D. Arigoni, *Helv. Chim. Acta* **1955**, *38*, 1890–1904.
- [9] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1783–1822.
- [10] L. Mander, H. W. Liu, *Comprehensive Natural Products II*, Elsevier, Amsterdam, NL, **2010**.
- [11] a) M. V. D'Auria, L. Minale, R. Riccio, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1839–1895; b) D. Sica, D. Musumeci, *Steroids* **2004**, *69*, 743–756; c) K. P. Gasi, M. Sakac, S. Jovanovic-Santa, E. Djurendic, *Curr. Org. Chem.* **2014**, *18*, 216–259.
- [12] R. J. Capon, D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4771–4773.

- [13] a) A. G. Kozlovsky, V. P. Zhelifonova, S. M. Ozerskaya, N. G. Vinokurova, V. M. Adanin, U. Gräfe, *Pharmazie* **2000**, *55*, 470–471; b) T. Amagata, A. Amagata, K. Tenney, F. A. Valeriote, E. Lobkovsky, J. Clardy, P. Crews, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4393–4396.
- [14] J. Liu, J. Wu, J.-H. Fan, X. Yan, G. Mei, C.-C. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5365–5369.
- [15] W. E. Bachmann, W. Cole, A. L. Wilds, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 974–975.
- [16] R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heusler, W. M. McLamore, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2403–2404.
- [17] S. Ananchenko, I. Torgov, *Tetrahedron Lett.* **1963**, *4*, 1553–1558.
- [18] R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5253–5261.
- [19] G. Sauer, U. Eder, G. Haffer, G. Neef, R. Wiechert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 417–417; *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 413–414.
- [20] M. B. Gravestock, W. S. Johnson, B. E. McCarry, R. J. Parry, B. E. Ratcliffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4274–4282.
- [21] a) L. B. Slater, *Hist. Stud. Phys. Biol. Sci.* **2000**, *30*, 443–480; b) R. Renneberg, V. Berkling, V. Loroch, *Biotechnology for Beginners*, Elsevier, Amsterdam, NL, **2016**.
- [22] R. E. Marker, T. Tsukamoto, D. L. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2525–2532.
- [23] S. Aoki, Y. Watanabe, M. Sanagawa, A. Setiawan, N. Kotoku, M. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3148–3149.
- [24] a) R. A. Shenvi, C. A. Guerrero, J. Shi, C.-C. Li, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7241–7243; b) K. C. Nicolaou, Y.-P. Sun, X.-S. Peng, D. Polet, D. Y.-K. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7310–7313; c) H. M. Lee, C. Nieto-Oberhuber, M. D. Shair, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16864–16866; d) S. Yamashita, K. Iso, M. Hirama, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3413–3415; e) E. M. Simmons, A. R. Hardin, X. Guo, R. Sarpong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6650–6653; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6752–6755; f) E. M. Simmons, A. R. Hardin-Narayan, X. Guo, R. Sarpong, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 4696–4700; g) A. N. Flyer, C. Si, A. G. Myers, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 886–892; h) C. F. Nising, S. Bräse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9389–9391; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9529–9531.
- [25] Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615–1621.
- [26] D. H. R. Barton, J. M. Beaton, L. E. Geller, M. M. Pechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2640–2641.

- [27] J. Wu, S. Tokuyama, K. Nagai, N. Yasuda, K. Noguchi, T. Matsumoto, H. Hirai, H. Kawagishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10820–10822; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10978–10980.
- [28] J. Wu, H. Kobori, M. Kawaide, T. Suzuki, J.-H. Choi, N. Yasuda, K. Noguchi, T. Matsumoto, H. Hirai, H. Kawagishi, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2013**, *77*, 1779–1781.
- [29] H. T. Aung, A. Porta, M. Clericuzio, Y. Takaya, G. Vidari, *Chem. Biodivers.* **2017**, *14*, e1600421.
- [30] E. Barbero-Camps, A. Fernández, A. Baulies, L. Martinez, J. C. Fernández-Checa, A. Colell, *Am. J. Pathol.* **2014**, *184*, 2066–2081.
- [31] a) T. Nakagawa, H. Zhu, N. Morishima, E. Li, J. Xu, B. A. Yankner, J. Yuan, *Nature* **2000**, *403*, 98–103; b) T. Nakagawa, J. Yuan, *J. Cell Biol.* **2000**, *150*, 887–894.
- [32] J. Wu, K. Fushimi, S. Tokuyama, M. Ohno, T. Miwa, T. Koyama, K. Yazawa, K. Nagai, T. Matsumoto, H. Hirai, H. Kawagishi, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2011**, *75*, 1631–1634.
- [33] a) J. E. Baldwin, L. I. Kruse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 233–235; b) J. E. Baldwin, M. J. Lusch, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2939–2947.
- [34] a) J. Hill, J. K. Sutherland, P. Crowley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, *8*, 969–972; b) M. Gobbini, A. Benicchio, G. Marazzi, G. Padoani, M. Torri, P. Melloni, *Steroids* **1996**, *61*, 572–582; c) M. Gobbini, P. Barassi, A. Cerri, S. De Munari, G. Fedrizzi, M. Santagostino, A. Schiavone, M. Torri, P. Melloni, *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 3821–3830; d) T.-S. Li, Y.-L. Li, X.-T. Liang, *Chinese J. Chem.* **2010**, *11*, 257–260.
- [35] a) T. G. Back, N.-X. Hu, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5685–5688; b) M. Tamiya, N. Isaka, K. Ishizawa, M. Ikeda, M. Ishiguro, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1704–1706; c) M. Tamiya, N. Isaka, T. Kitazawa, M. Ishiguro, *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 264–268.
- [36] a) N. Isaka, M. Tamiya, A. Hasegawa, M. Ishiguro, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 665–668; b) M. Tamiya, M. Ishiguro, N. Isaka, S. Kawada, *Heterocycles* **2015**, *91*, 1715.
- [37] R. C. Heinze, D. Lentz, P. Heretsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11656–11659; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11828–11831.
- [38] a) S. Sato, Y. Fukuda, Y. Ogura, E. Kwon, S. Kuwahara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10911–10914; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11051–11054; b) Y. Fukuda, S. Sato, Y. Ogura, S. Kuwahara, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2018**, *82*, 986–992.

- [39] a) G. H. R. Summers, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4489–4491; b) T. C. McMorris, P. A. Patil, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2338–2339.
- [40] M. A. Umbreit, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5526–5528.
- [41] J. S. Yadav, S. V. Mysorekar, *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 1057–1060.
- [42] J. C. Martin, R. J. Arhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4327–4329.
- [43] E. M. Burgess, H. R. Penton, E. A. Taylor, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 26–31.
- [44] H. Loewenthal, *Tetrahedron* **1959**, *6*, 269–303.
- [45] J. F. S. Carvalho, M. M. C. Silva, M. L. Sá e Melo, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2773–2781.
- [46] a) J. P. Nagarkatti, K. R. Ashley, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4599–4600; b) V. N. Telvekar, D. J. Patel, S. J. Mishra, *Synth. Commun.* **2008**, *39*, 311–315.
- [47] R. F. Zürcher, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2054–2088.
- [48] L. C. Ciobanu, R. P. Boivin, V. Luu-The, D. Poirier, *Eur. J. Med. Chem.* **2001**, *36*, 659–671.
- [49] T. Fukuyama, S. C. Lin, L. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7050–7051.
- [50] H. Hosoda, K. Yamashita, N. Chino, T. Nambara, *Chem. Pharm. Bull.* **1976**, *24*, 1860–1864.
- [51] a) P. J. Garegg, B. Samuelsson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 978; b) E. Corey, S. G. Pyne, W.-G. Su, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4883–4886.
- [52] a) K. Nozaki, K. Oshima, K. Uchimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2547–2549; b) C. Ollivier, P. Renaud, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3415–3434.
- [53] a) A. J. Catino, R. E. Forslund, M. P. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13622–13623; b) H. Choi, M. P. Doyle, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5349–5352.
- [54] T. K. M. Shing, Yeung, P. L. Su, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3149–3151.
- [55] D. D. Agarwal, R. Jain, P. Sangha, R. Rastogi, *Indian J. Chem.* **1993**, *32B*, 381–382.
- [56] J.-Q. Yu, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3232–3233.
- [57] N. Chidambaram, S. Chandrasekaran, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5048–5051.
- [58] W. G. Dauben, M. E. Lorber, D. S. Fullerton, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3587–3592.
- [59] W. G. Salmond, M. a. Barta, J. L. Havens, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2057–2059.
- [60] L. Xu, Z. Korade, N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2222–2232.
- [61] A. Kawamura, M. Kita, H. Kigoshi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7073–7076; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7179–7182.

- [62] I. Ohtani, T. Kusumi, Y. Kashman, H. Kakisawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4092–4096.
- [63] Y.-C. Chang, L.-M. Kuo, J.-H. Su, T.-L. Hwang, Y.-H. Kuo, C.-S. Lin, Y.-C. Wu, J.-H. Sheu, P.-J. Sung, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 999–1004.
- [64] Y.-C. Chang, T.-L. Hwang, J.-H. Sheu, Y.-C. Wu, P.-J. Sung, *Mar. Drugs* **2016**, *14*, 218.
- [65] M. Kita, A. Kawamura, H. Kigoshi, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 858–860.
- [66] Y. Mazur, M. Nussim, *Tetrahedron Lett.* **1961**, *2*, 817–821.
- [67] Y.-C. Chang, T.-L. Hwang, L.-M. Kuo, P.-J. Sung, *Mar. Drugs* **2017**, *15*, 11.
- [68] Y.-C. Chang, L.-M. Kuo, T.-L. Hwang, J. Yeh, Z.-H. Wen, L.-S. Fang, Y.-C. Wu, C.-S. Lin, J.-H. Sheu, P.-J. Sung, *Mar. Drugs* **2016**, *14*, 12.
- [69] T. Ohyoshi, H. Tano, K. Akemoto, H. Kigoshi, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 3327–3329.
- [70] Z. Lu, X. Zhang, Z. Guo, Y. Chen, T. Mu, A. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **Just Accepted Manuscript**, doi: jacs.8b05070.
- [71] J.-F. Lavallée, P. Deslongchamps, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6033–6036.
- [72] E. N. Jacobsen, I. Marko, W. S. Mungall, G. Schroeder, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1968–1970.
- [73] a) D. Leonori, V. K. Aggarwal, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3174–3183; b) D. Leonori, V. K. Aggarwal, *Top. Organomet. Chem.* **2015**, *49*, 271–295.
- [74] K. Nozaki, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1041–1044.
- [75] Für interessante aktuelle Beispiele, siehe: a) A. Aiello, *Steroids* **2003**, *68*, 719–723; b) J.-H. Su, Y.-J. Tseng, H.-H. Huang, A. F. Ahmed, C.-K. Lu, Y.-C. Wu, J.-H. Sheu, *J. Nat. Prod.* **2006**, *69*, 850–852; c) C. Y. Huang, J. H. Su, C. Y. Duh, B. W. Chen, Z. H. Wen, Y. H. Kuo, J. H. Sheu, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 4373–4376; d) W. T. Chen, H. L. Liu, L. G. Yao, Y. W. Guo, *Steroids* **2014**, *92*, 56–61; e) I. Yang, H. Choi, S. J. Nam, H. Kang, *Arch. Pharm. Res.* **2015**, *38*, 1970–1974; f) J. Zhang, L.-L. Liu, B.-L. Zhong, X.-J. Liao, S.-H. Xu, *Steroids* **2015**, *98*, 100–106; g) T. Kikuchi, Y. Maekawa, A. Tomio, Y. Masumoto, T. Yamamoto, Y. In, T. Yamada, R. Tanaka, *Steroids* **2016**, *115*, 9–17.

- [76] a) W. J. Wechter, G. Slomp, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2549–2554; b) M. Gumulka, I. H. Ibrahim, Z. Bończa-Tomaszewski, C. R. Engel, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 766–772; c) A. Kuhl, W. Kreiser, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1998**, *63*, 1007–1011; d) B. Kongkathip, A. Hasakunpaisarn, S. Boonananwong, N. Kongkathip, *Steroids* **2010**, *75*, 834–847.
- [77] a) A. Migliuolo, V. Piccialli, D. Sica, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 7937–7950; b) R. Adinolfi, A. Migliuolo, V. Piccialli, D. Sica, *J. Nat. Prod.* **1994**, *57*, 1220–1226; c) R. Jaalaid, I. Jarving, T. Pehk, U. Lille, *Proc. Est. Acad. Sci. Chem.* **1998**, *47*, 196–199; d) R. Jäälaid, I. Järving, T. Pehk, O. Parve, Ü. Lille, *Nat. Prod. Lett.* **2001**, *15*, 221–228.
- [78] a) A. Windaus, O. Linsert, *Justus Liebig's Ann. der Chemie* **1928**, *465*, 148–166; b) A. Windaus, K. Dithmar, H. Murke, F. Suckfüll, *Justus Liebig's Ann. der Chemie* **1931**, *488*, 91–110; c) W. Treibs, *Naturwissenschaften* **1948**, *35*, 125–125.
- [79] a) E. J. Parish, V. B. Nanduri, J. M. Seikel, H. H. Kohl, K. E. Nusbaum, *Steroids* **1986**, *48*, 407–418; b) I. Izzo, F. De Riccardis, A. Massa, G. Sodano, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4775–4776; c) N. Murakami, M. Sugimoto, M. Morita, S.-I. Akiyama, M. Kobayashi, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, *10*, 2521–2524; d) N. Murakami, M. Sugimoto, M. Morita, M. Kobayashi, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2663–2670.
- [80] a) R. C. Anderson, R. Stevenson, F. S. Spring, *J. Chem. Soc.* **1952**, *9*, 2901–2906; b) N. Aksara, S. A. Kizito, E. J. Parish, *J. Chem. Res.* **2000**, *2000*, 454–454.
- [81] a) R. Breslow, R. J. Corcoran, B. B. Snider, R. J. Doll, P. L. Khanna, R. Kaleya, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 905–115; b) M. Di Filippo, I. Izzo, S. Raimondi, F. De Riccardis, G. Sodano, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1575–1577.
- [82] S.-Y. Cheng, H.-P. Chen, S.-K. Wang, C.-Y. Duh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 648–652.
- [83] a) K. C. Nicolaou, Y. L. Zhong, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7596–7597; b) K. C. Nicolaou, T. Montagnon, P. S. Baran, Y.-L. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2245–2258.
- [84] S. Ozimkovski, *Bachelorarbeit*, FU-Berlin, **2017**.
- [85] a) K. C. Nicolaou, T. Montagnon, P. S. Baran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 993–996; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1035–1038; b) K. C. Nicolaou, D. L. F. Gray, T. Montagnon, S. T. Harrison, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 996–1000; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1038–1042.
- [86] R. K. Boeckman, Jr., P. Shao, J. J. Mullins, *Org. Synth.* **2000**, *77*, 141.

- [87] M. Frigerio, M. Santagostino, S. Sputore, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4537–4538.
- [88] a) G. D. Laubach, E. C. Schreiber, E. J. Agnello, K. J. Brunings, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4746–4756; b) E. J. Agnello, R. Pinson, G. D. Laubach, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4756–4760.
- [89] a) M. Balci, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 91–108; b) I. A. Yaremenko, V. A. Vil', D. V. Demchuk, A. O. Terent'ev, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 1647–1748.
- [90] Z. L. Song, C. A. Fan, Y. Q. Tu, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7523–7556.
- [91] a) L. M. M. Vieira, A. Kijjoa, R. Wilairat, M. S. J. Nascimento, L. Gales, A. M. Damas, A. M. S. Silva, I.-O. Mondranondra, W. Herz, *J. Nat. Prod.* **2004**, *67*, 2043–2047; *J. Nat. Prod.* **2005**, *68*, 969–970; b) Q.-Q. Zhao, Q.-Y. Song, K. Jiang, G.-D. Li, W.-J. Wei, Y. Li, K. Gao, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2760–2763.
- [92] a) R. S. Lenox, J. A. Katzenellenbogen, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 957–959; b) J. He, J. Ling, P. Chiu, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8037–8128.
- [93] M. Oshima, H. Yamazaki, I. Shimizu, M. Nisar, J. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6280–6287.
- [94] S. Borrelly, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 727–740.
- [95] W. Tadros, A. L. Boulos, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 668–671.
- [96] K. C. Nicolaou, V. A. Adsool, C. R. H. Hale, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1552–1555.
- [97] a) S. Arseniyadis, J. Quilez del Moral, R. Brondi Alves, P. Potier, L. Toupet, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2871–2878; b) J. I. Candela Lena, M. D. R. Rico Ferreira, J. I. Martín Hernando, E. Altnel, S. Arseniyadis, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3179–3182; c) L. Finet, J. I. Candela Lena, T. Kaoudi, N. Birlirakis, S. Arseniyadis, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3813–3820.
- [98] Y. Q. He, S. Lee Caplan, P. Scesa, L. M. West, *Steroids* **2017**, *125*, 47–53.
- [99] a) C. R. Narayanan, K. N. Iyer, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1734–1736; b) B. Ganem, V. R. Small, Jr., *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3728–3730; c) D. J. Goldsmith, E. Kennedy, R. G. Campbell, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3571–3574.
- [100] F.-H. Ge, M.-H. Duan, J. Li, Q.-L. Shi, *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2017**, *19*, 1252–1257.
- [101] Y. Wang, Y. Kuang, H. Zhang, R. Ma, Y. Wang, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 4729–4736.
- [102] a) A. J. Catino, R. E. Forslund, M. P. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13622–13623; b) A. J. Catino, J. M. Nichols, H. Choi, S. Gottipamula, M. P. Doyle, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5167–5170.

- [103] K. Ishihara, H. Kurihara, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3791–3793.
- [104] L. A. Paquette, J. E. Hofferberth, *Org. React.* **2003**, *62*, 477–567.
- [105] a) T. Amagata, M. Doi, M. Tohgo, K. Minoura, A. Numata, *Chem. Commun.* **1999**, 1321–1322; b) Y. Miyata, T. Diyabalanage, C. D. Amsler, J. B. McClintock, F. A. Valeriote, B. J. Baker, *J. Nat. Prod.* **2007**, *70*, 1859–1864; c) T. Amagata, M. Tanaka, T. Yamada, M. Doi, K. Minoura, H. Ohishi, T. Yamori, A. Numata, *J. Nat. Prod.* **2007**, *70*, 1731–1740; d) Z. Hu, Y. Wu, S. Xie, W. Sun, Y. Guo, X.-N. Li, J. Liu, H. Li, J. Wang, Z. Luo, Y. Xue, Y. Zhang, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 258–261.
- [106] a) L. Canonica, B. Danieli, G. Lesma, G. Palmisano, A. Mugnoli, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 701–716; b) Unveröffentlichte Ergebnisse von F. L. Dücker.
- [107] a) J. Kalvoda, K. Heusler, *Synthesis* **1971**, 501–526; b) Z. Cekovic, *J. Serb. Chem. Soc.* **2005**, *70*, 287–318.
- [108] J. I. Concepción, C. G. Francisco, R. Hernández, J. A. Salazar, E. Suárez, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1953–1956.
- [109] a) L. Lorenc, L. Bondarenko, M. Rajković, A. Milovanović, M. L. Mihailović, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3609–3614; b) H. Suginome, J. B. Wang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, *8*, 1629–1631.

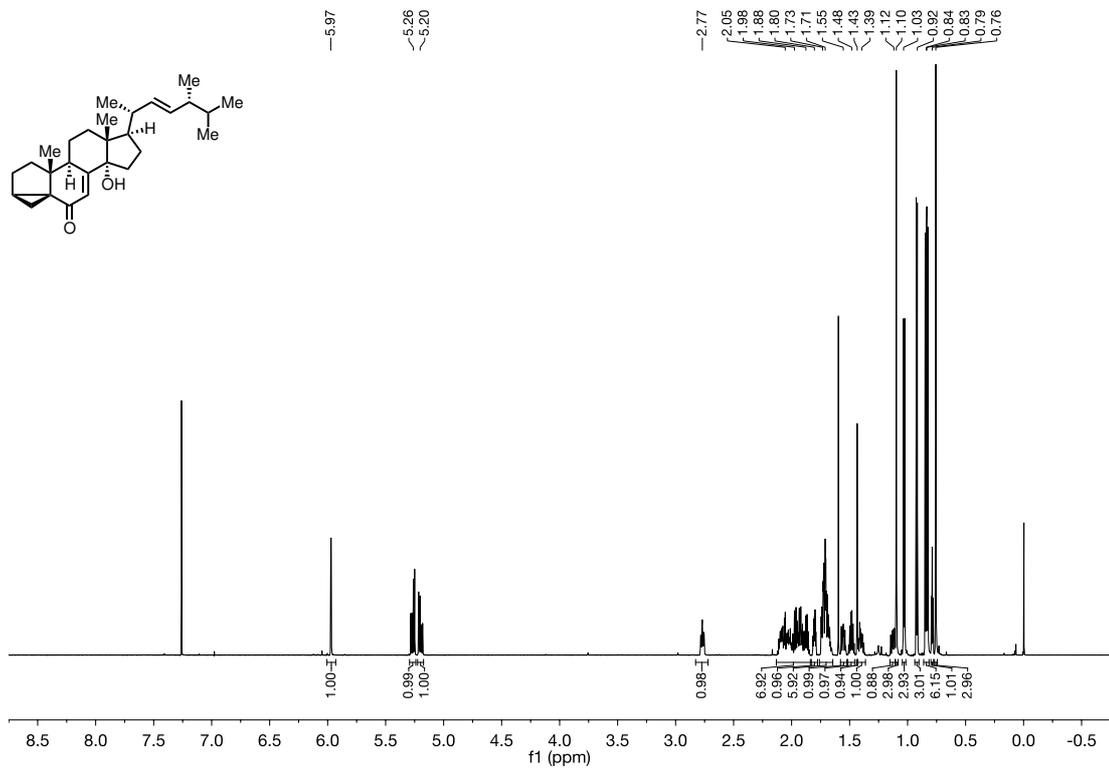
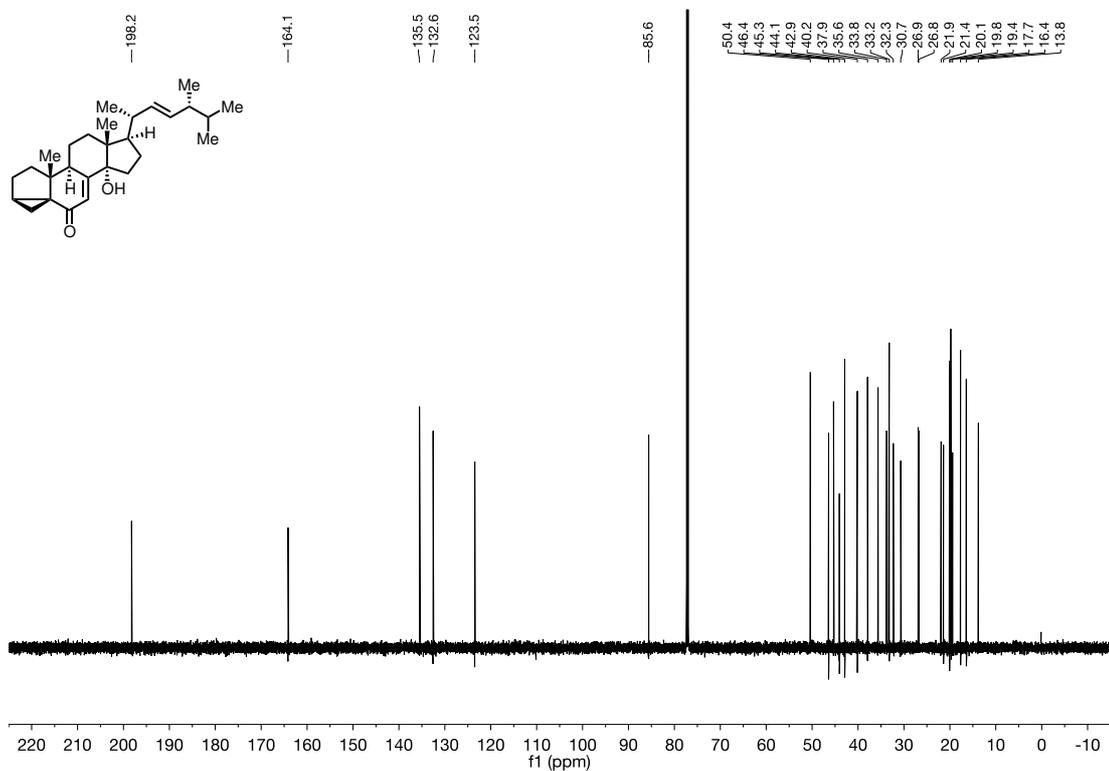
Anhang

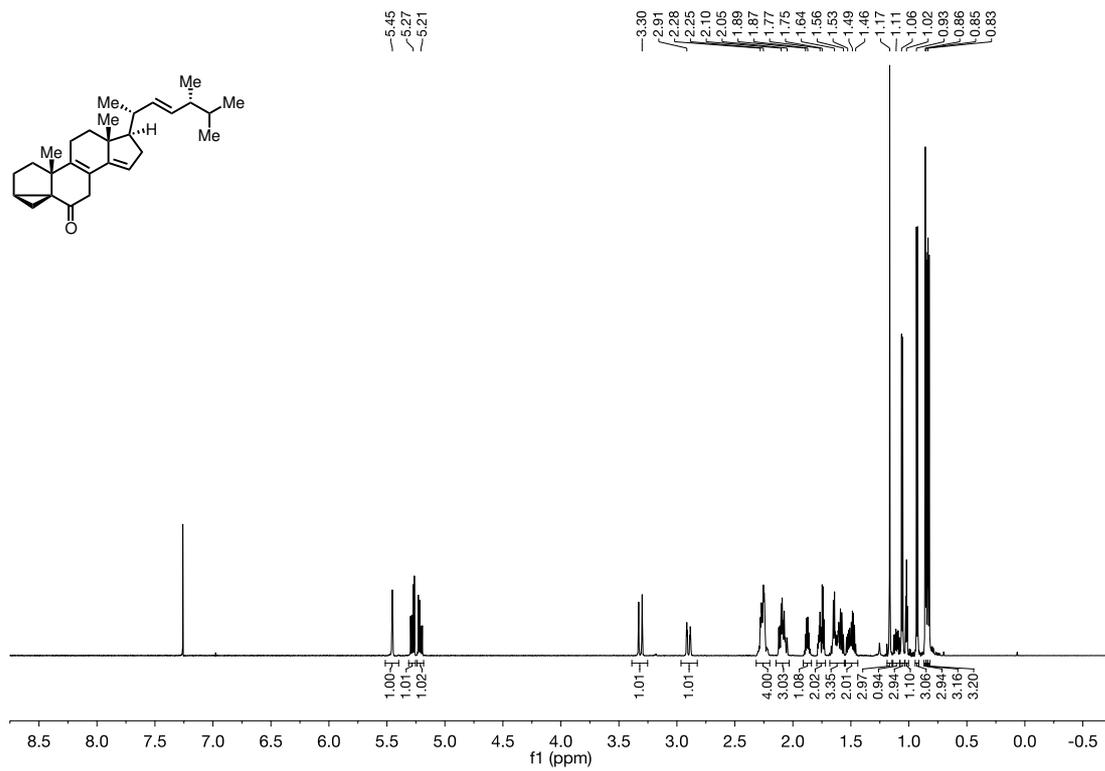
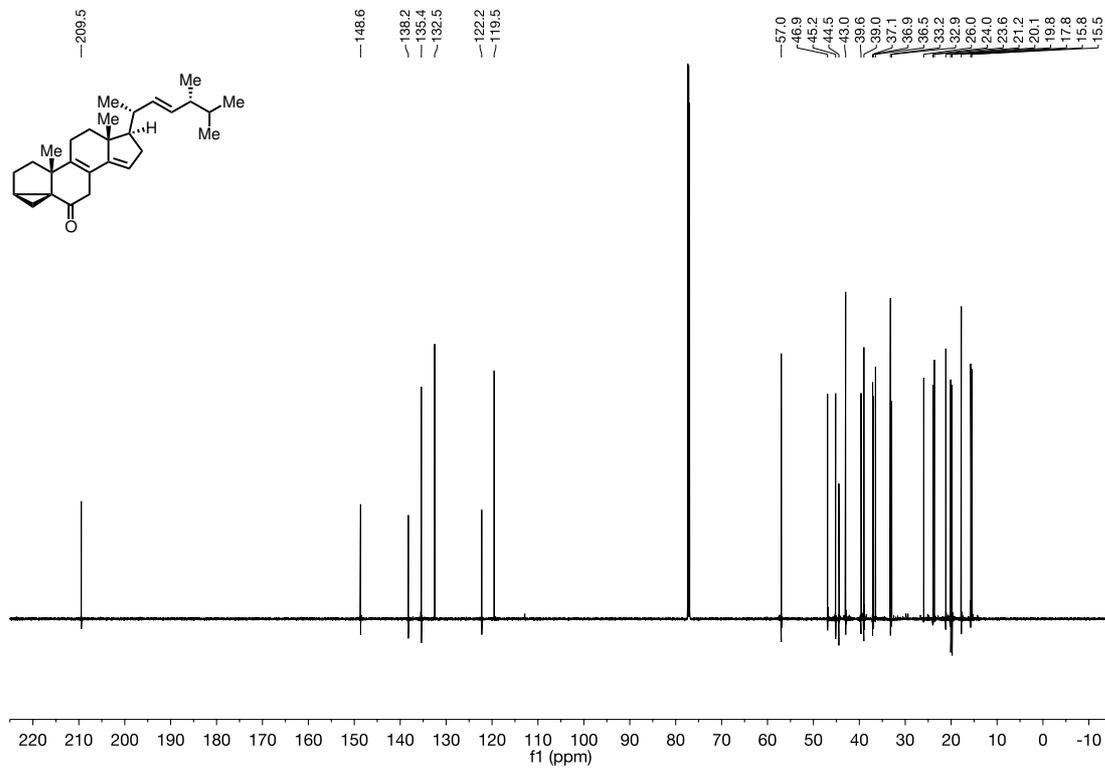
Abkürzungsverzeichnis

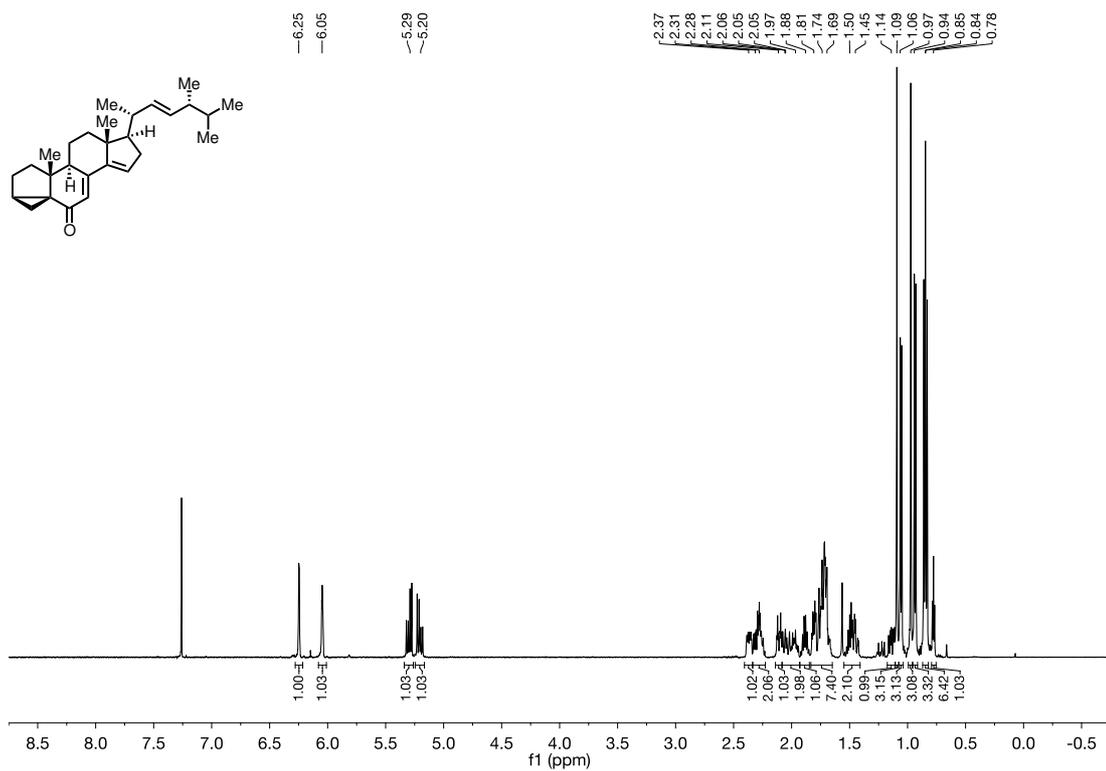
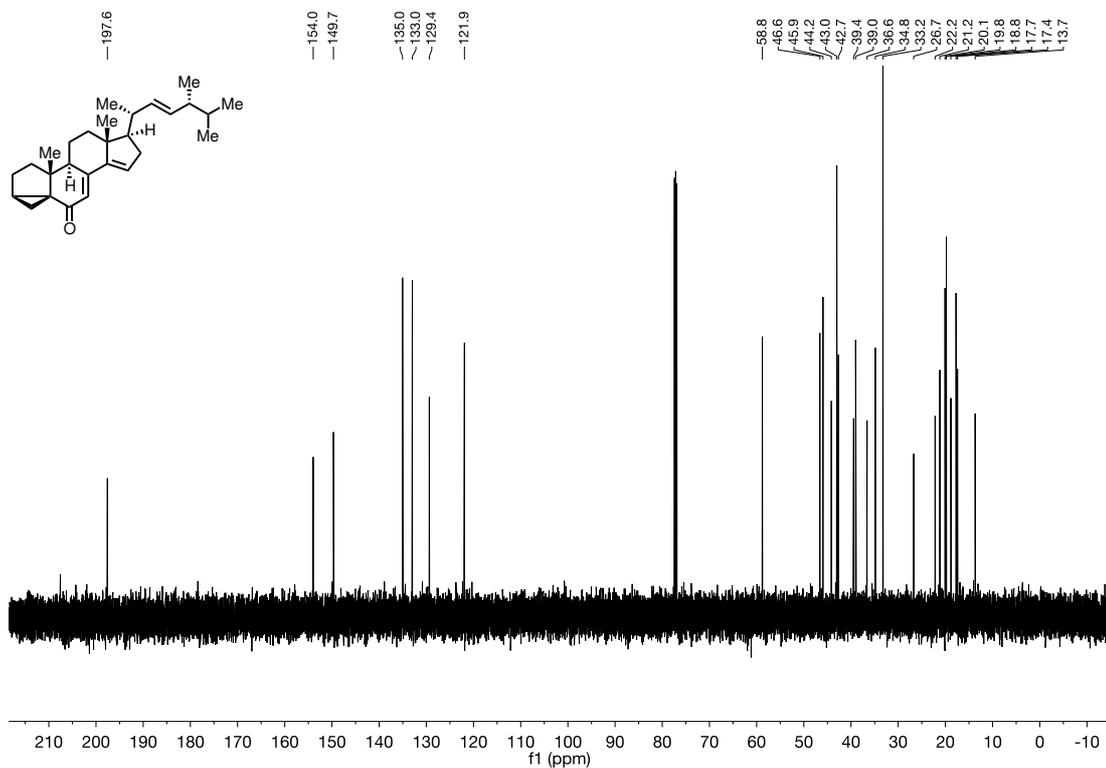
acac	Acetylacetonat	gef.	gefunden
AIBN	2,2'-Azobis(isobutyronitril)	ges.	gesättigt
Äq.	Äquivalente	HeLa	Henrietta Lacks
ber.	berechnet	HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
br	breit		
cap	Caprolactam	IBX	2-Iodoxybenzoesäure
CD	Circulardichroismus	IC ₅₀	mittlere inhibitorische Konzentration
CHP	Cumolhydroperoxid		
CSA	Campher-10-sulfonsäure	IR	Infrarotspektroskopie
d	Dublett	Imid	Imidazol
d.r.	Diastereomerenverhältnis	<i>J</i>	Kopplungskonstante
DC	Dünnschichtchromatographie	m	Multiplett (NMR); mittel (IR)
dba	Dibenzylidenaceton	<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	MMPP	Magnesiumbis(monoperoxyphthalat)
DIBAL-H	Di(<i>iso</i> -butyl)-aluminiumhydrid	MPO	4-Methoxypyridin- <i>N</i> -oxid
4-DMAP	<i>N,N'</i> -Dimethylpyridin-4-amin	Ms	Methansulfonyl
DMDO	Dimethyldioxiran	MS	Molekularsieb
DMP	Dess-Martin-Periodinan	MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
DMSO	Dimethylsulfoxid	n.b.	nicht bestimmt
dpm	Dipivaloylmethanat	NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
ECD	elektronischer Circulardichroismus	NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid	NMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss	NMR	Kernresonanzspektroskopie
ER	endoplasmatisches Retikulum	NOE	Kern-Overhauser-Effekt
ESI	Elektronensprayionisation	Opt. Akt.	Optische Aktivität
esp	$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-1,3-benzoldipropionsäure	org.	organisch
		OSC	Oxidosqualencyclase
		PCC	Pyridiniumchlorochromat
		PDC	Pyridiniumdichromat

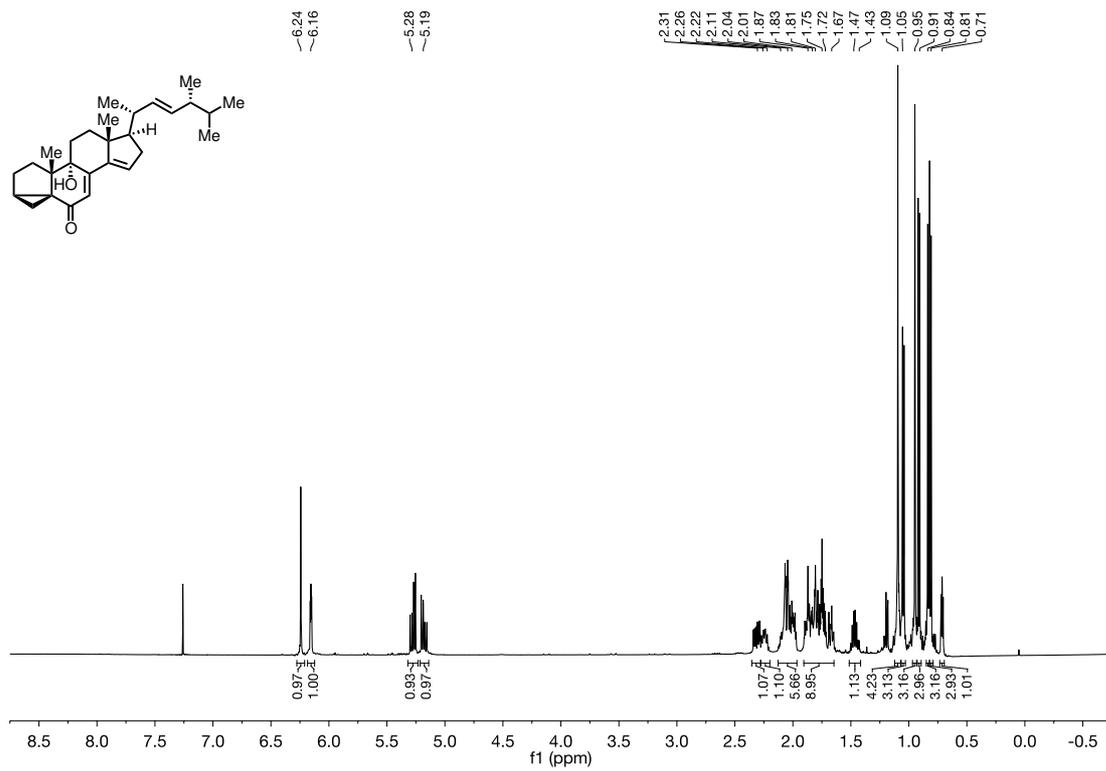
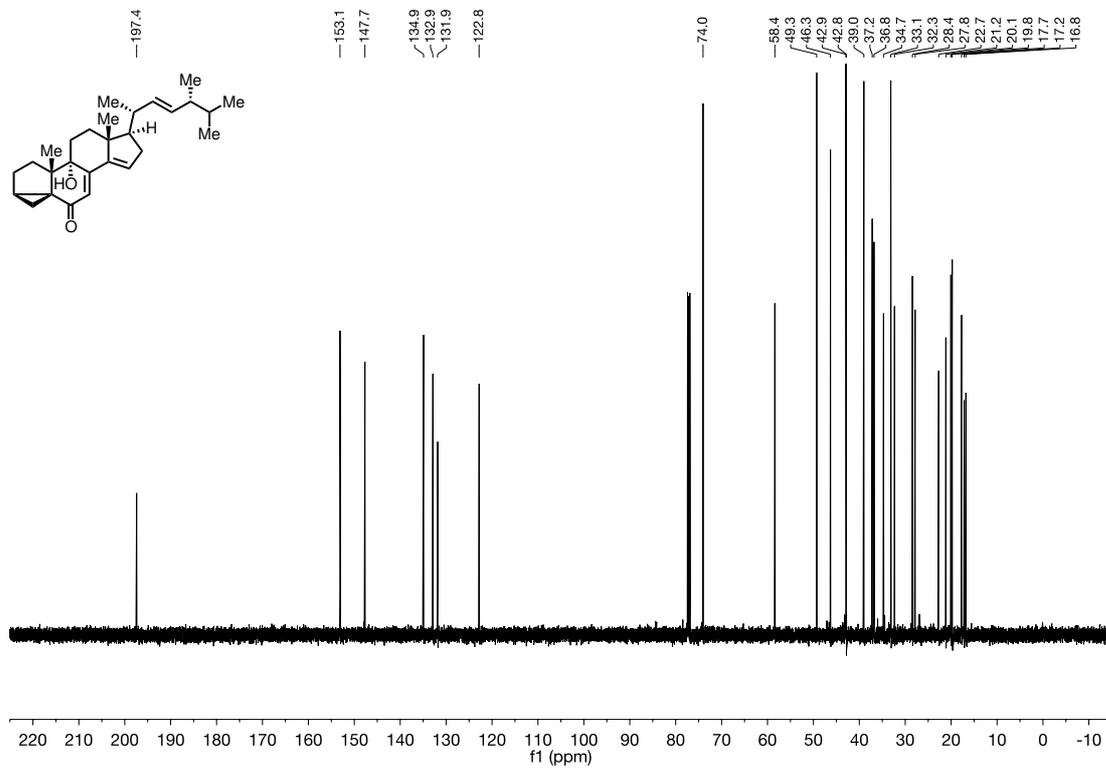
PP	Pyrophosphat
PPTS	Pyridinium-(<i>para</i> -toluolsulfonat)
PTAD	4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion
<i>p</i> Ts	<i>para</i> -Toluolsulfonyl
Py	Pyridin
q	Quartett
quant.	quantitativ
R_f	Retentionsfaktor
s	Singulett (NMR); stark (IR)
SMP	Schmelzpunkt
SQE	Squalenepoxidase
SQS	Squalensynthase
t	Triplett
TASF	Tris(dimethylamino)sulfonium-difluor(trimethyl)silicat
TBCHD	4,4,6,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadienon
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
Tf	Trifluormethansulfonyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TPP	Tetraphenylporphyrin
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
V-40	1,1'-Azobis(cyclohexancarbonitril)
V-70	2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril)
w	schwach
wässr.	wässrig

NMR-Spektren

Abbildung 6. ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) von Verbindung 49.Abbildung 7. ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃) von Verbindung 49.

Abbildung 8. ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) von Verbindung 50.Abbildung 9. ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃) von Verbindung 50.

Abbildung 10. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) von Verbindung 47.Abbildung 11. ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) von Verbindung 47.

Abbildung 12. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) von Verbindung 52.Abbildung 13. ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) von Verbindung 52.

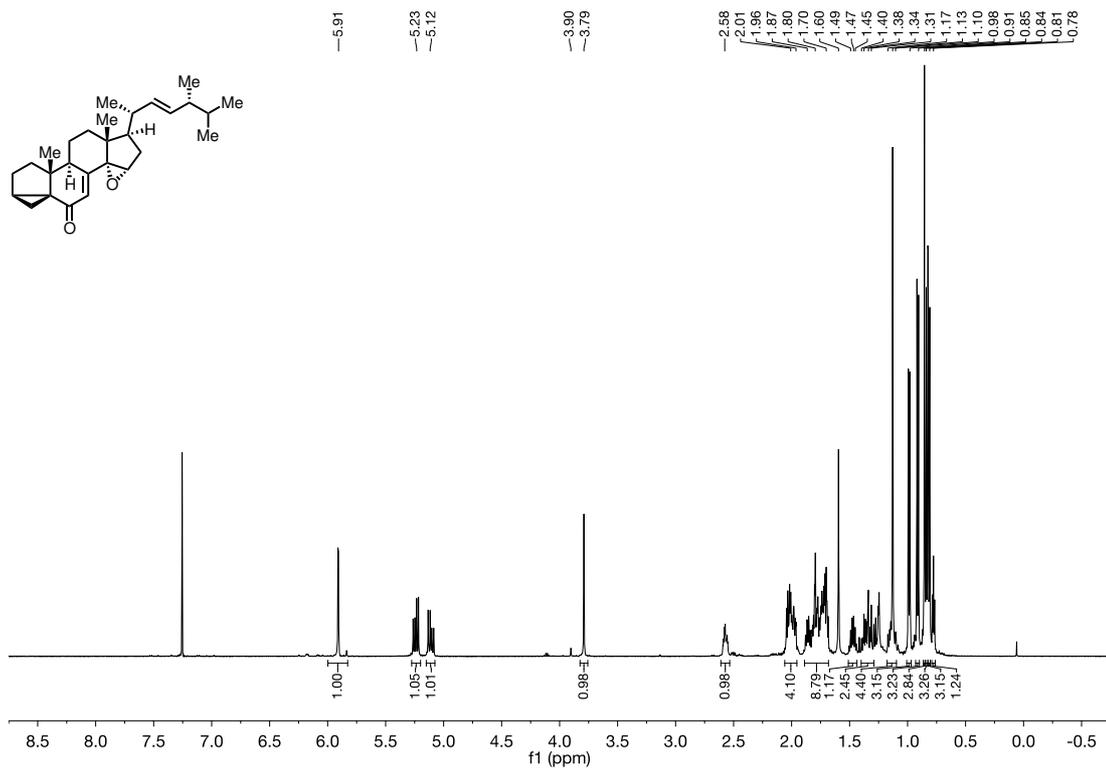


Abbildung 14. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) von Verbindung **53** (d.r. 25:1).

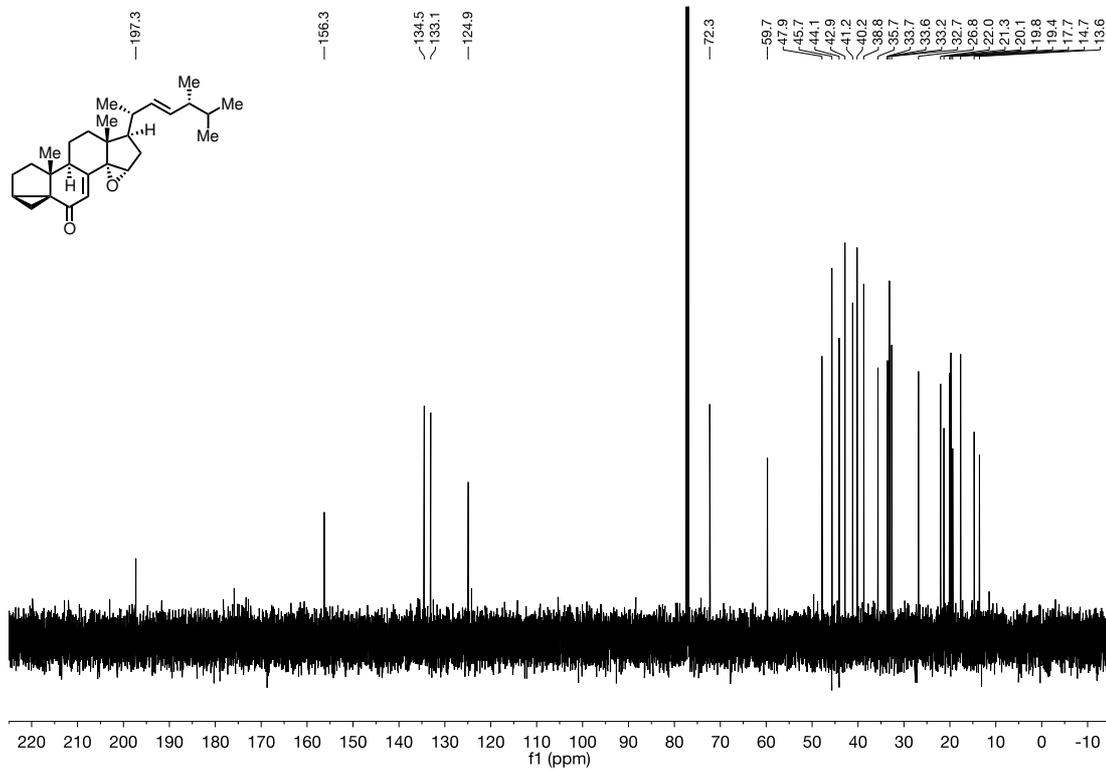
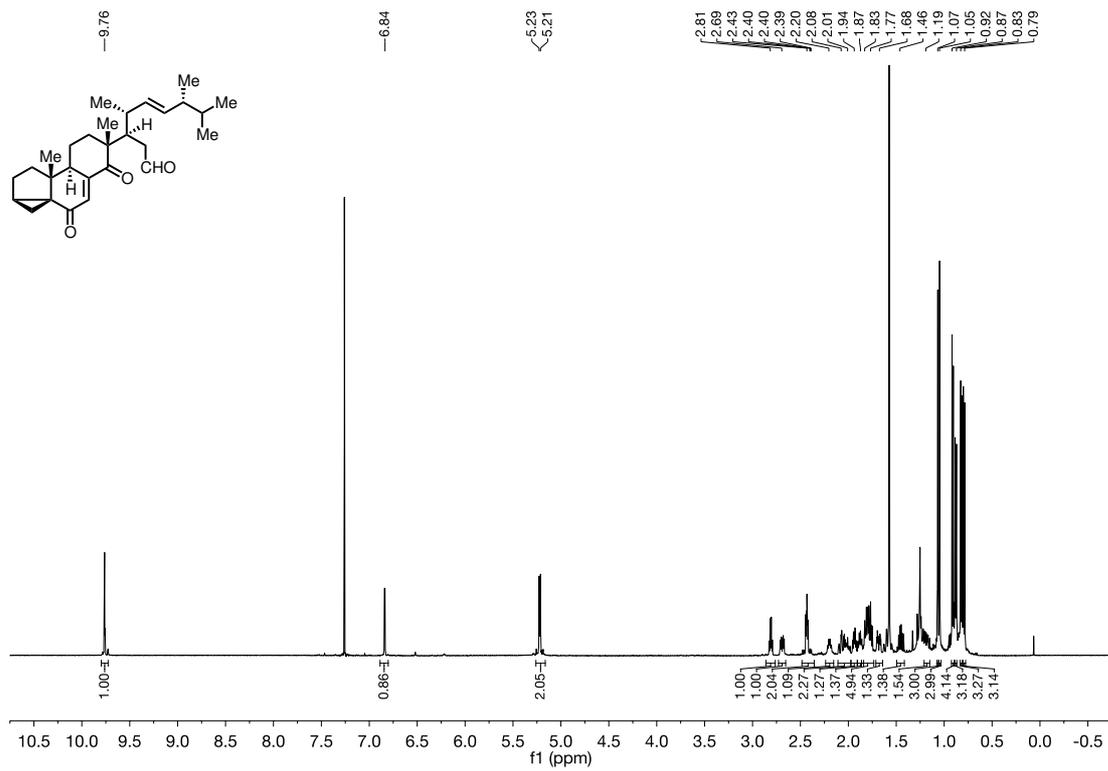
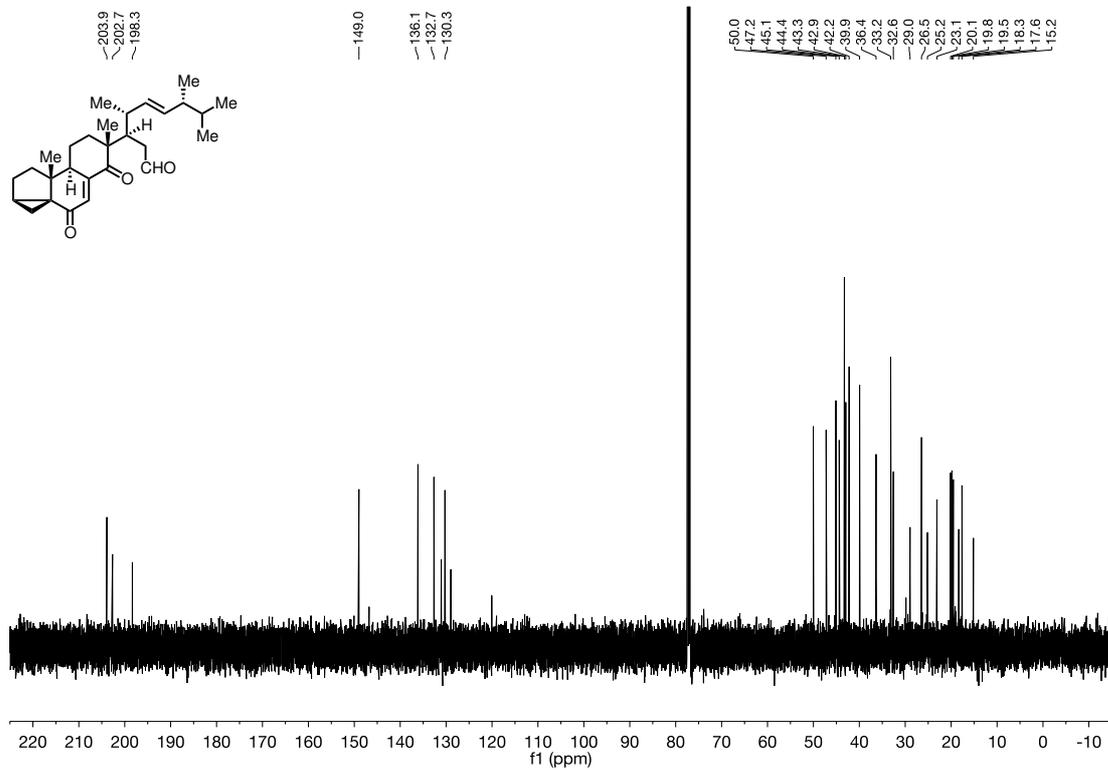
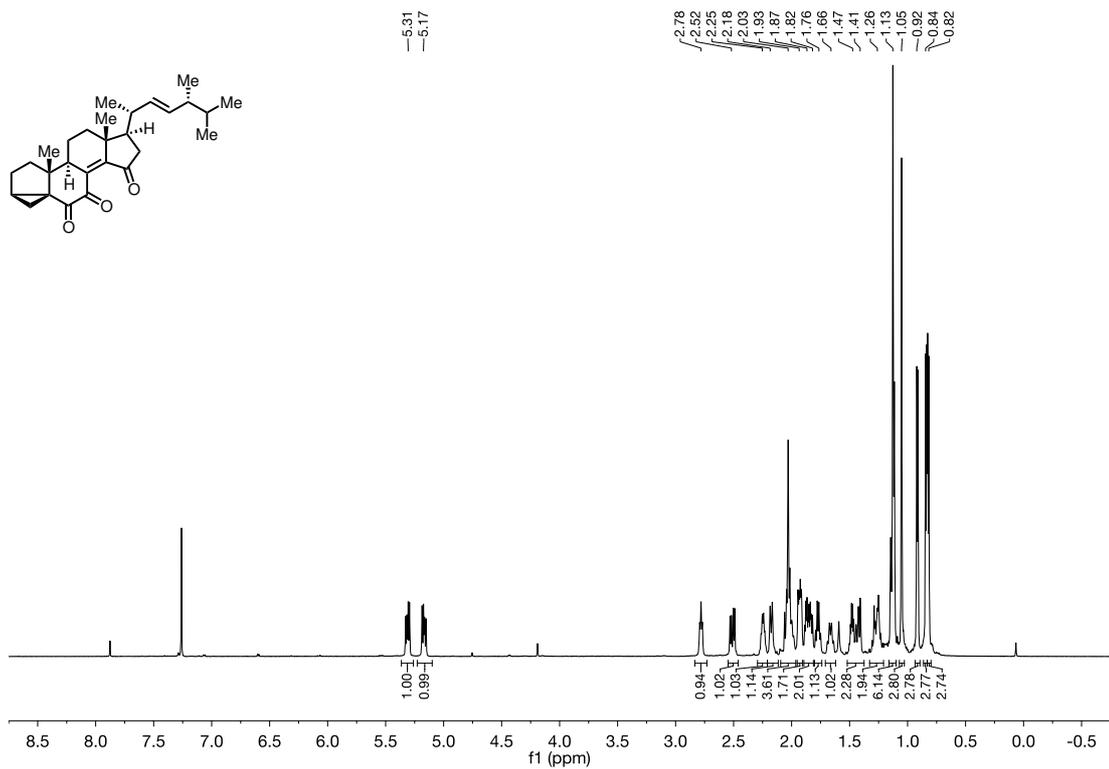
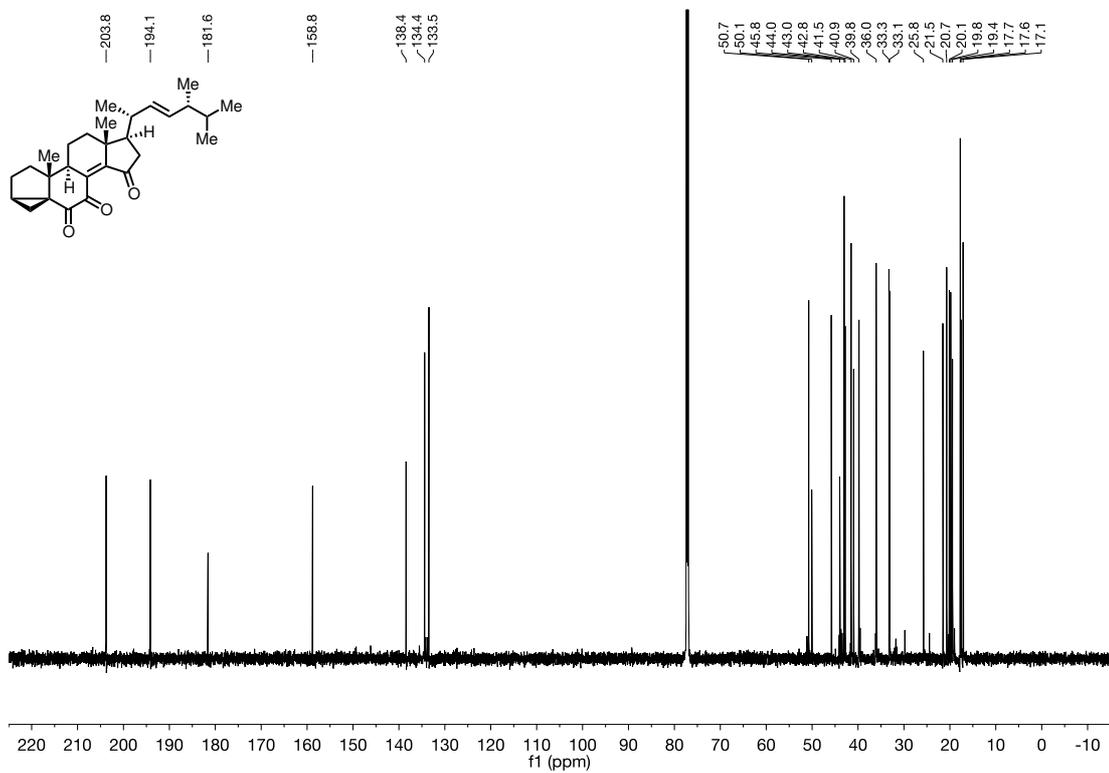
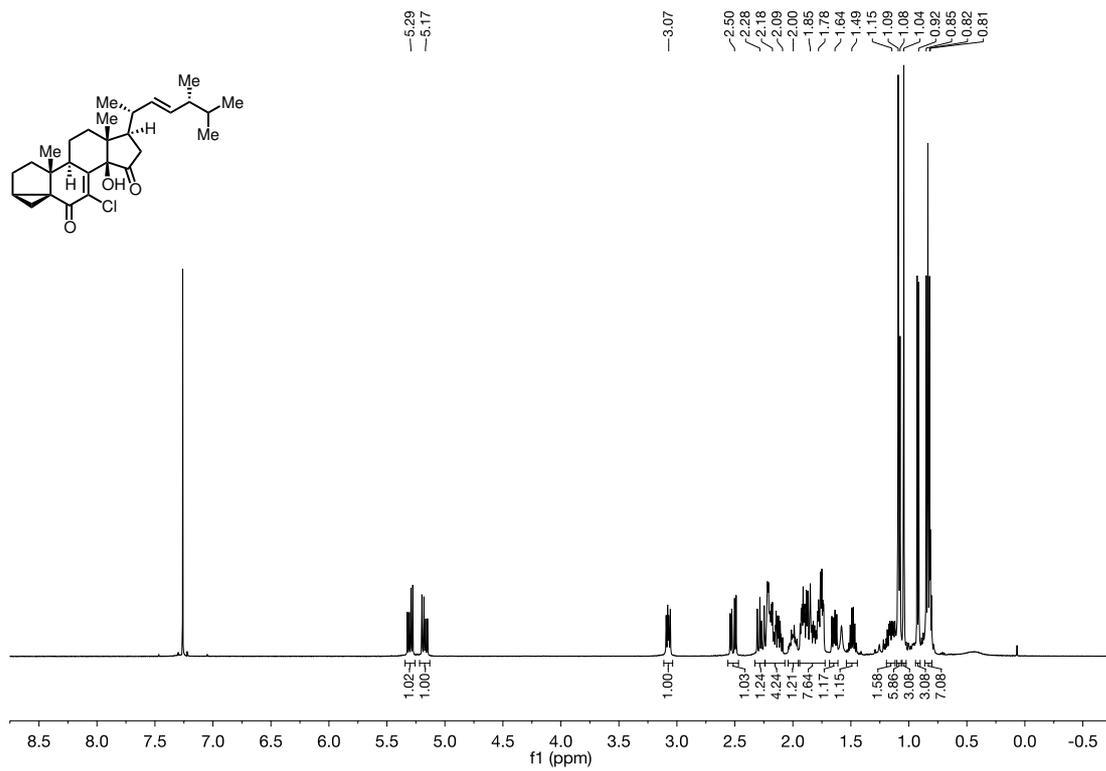
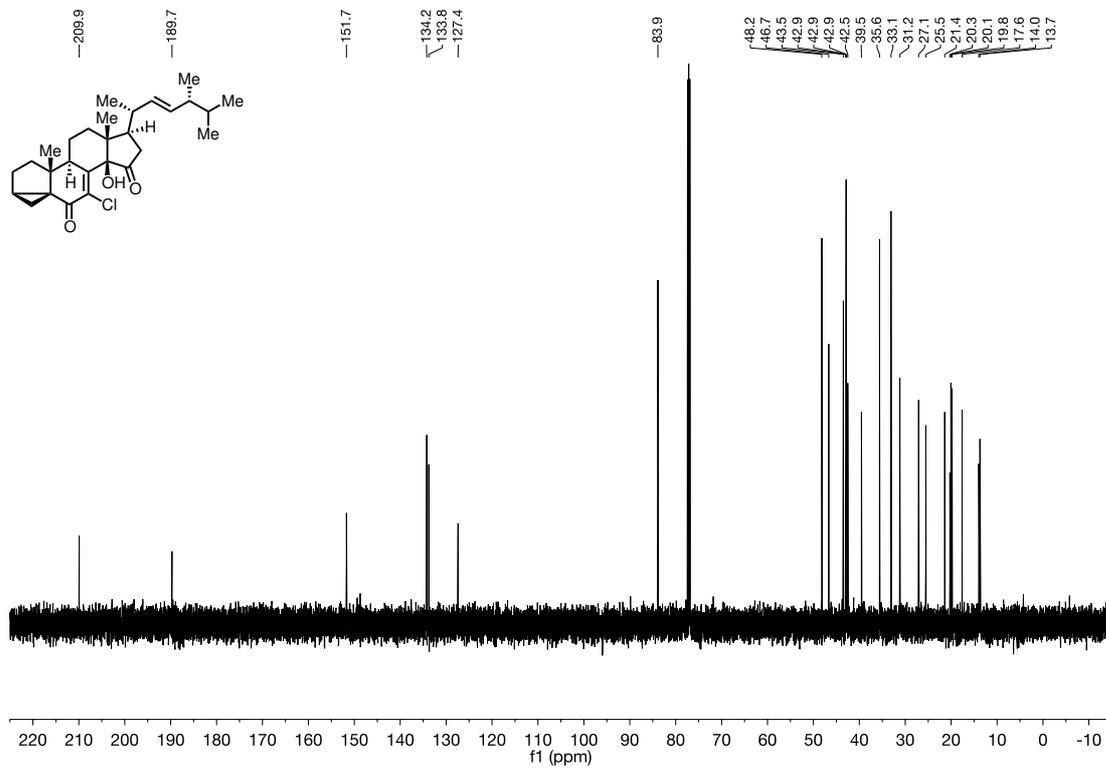
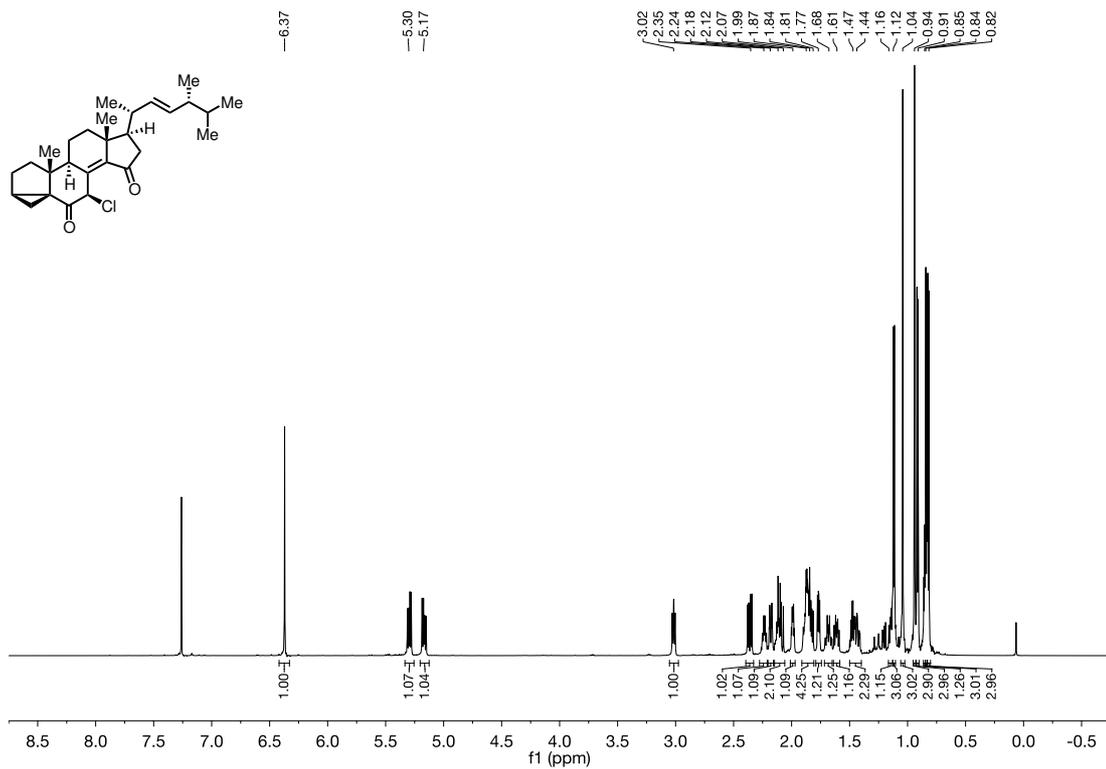
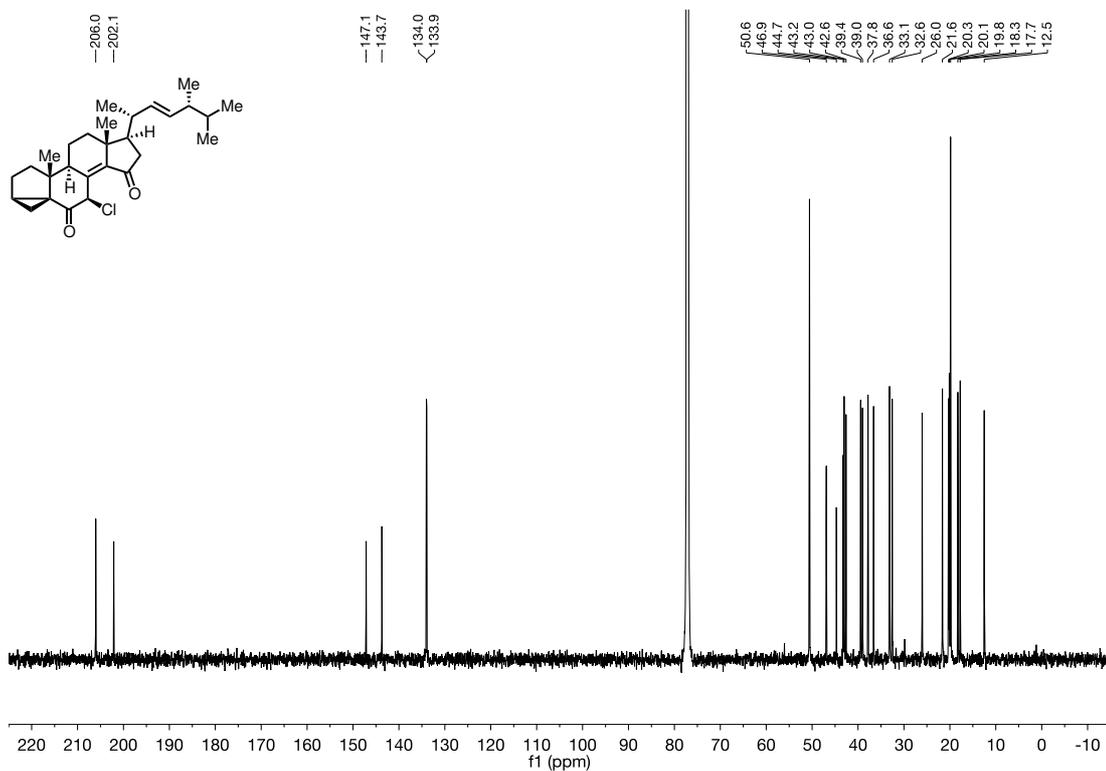


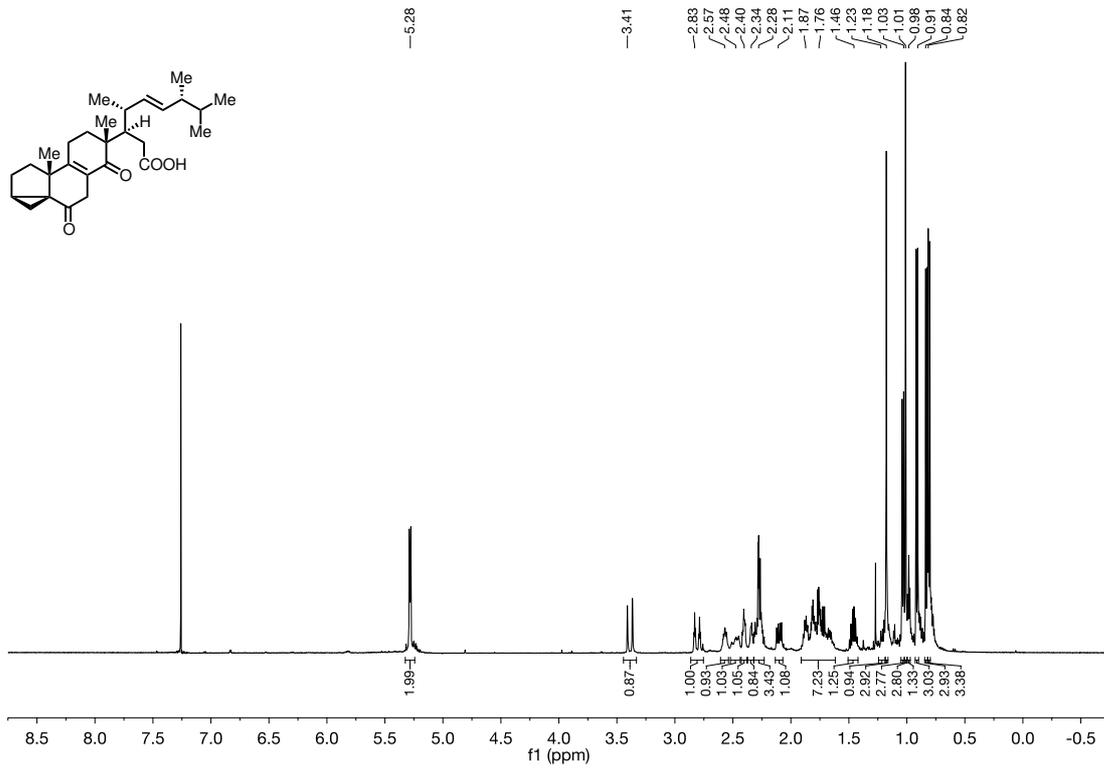
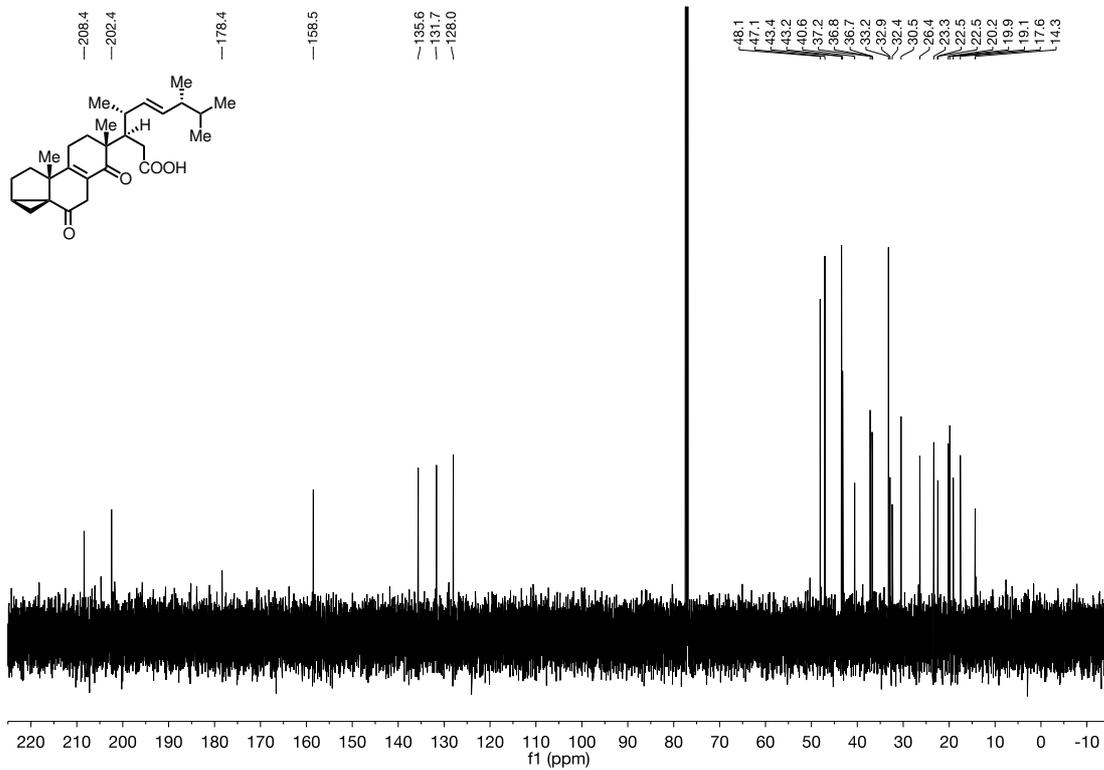
Abbildung 15. $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) von Verbindung **53** (d.r. 25:1).

Abbildung 16. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) von Verbindung 54.Abbildung 17. $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) von Verbindung 54.

Abbildung 18. ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) von Verbindung 56.Abbildung 19. ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃) von Verbindung 56.

Abbildung 20. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) von Verbindung 59.Abbildung 21. ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) von Verbindung 59.

Abbildung 22. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) von Verbindung 58.Abbildung 23. $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) von Verbindung 58.

Abbildung 24. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) von Verbindung 60.Abbildung 25. $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) von Verbindung 60.

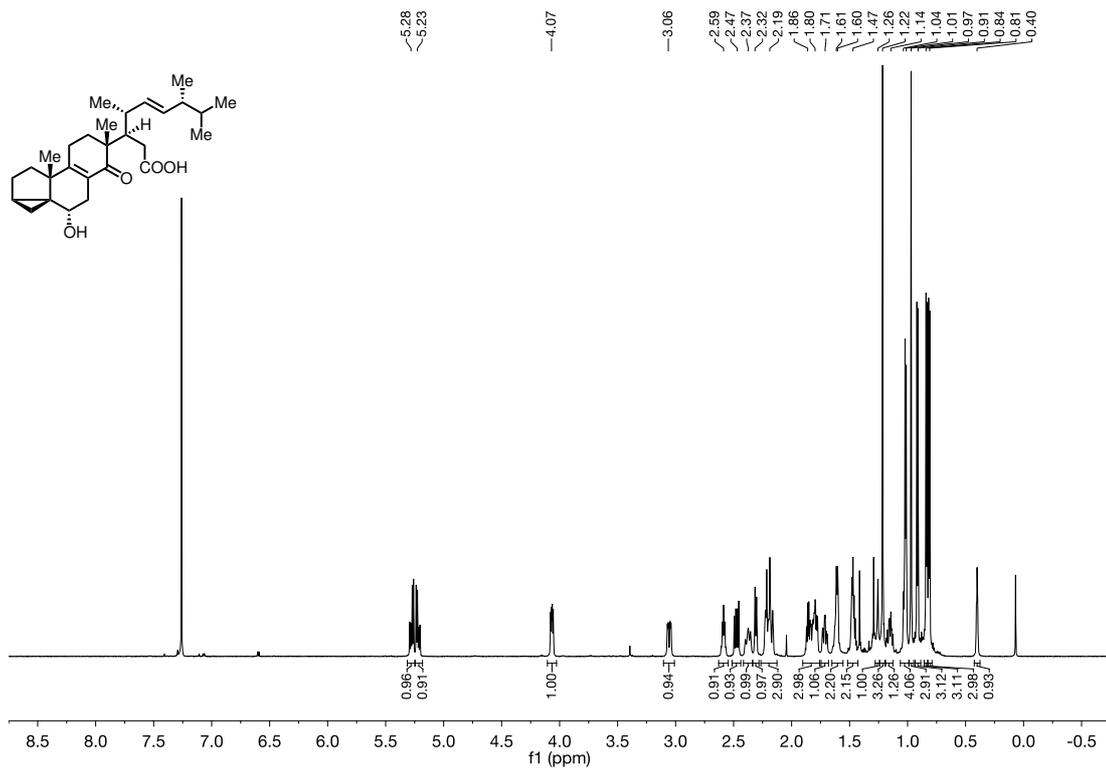


Abbildung 26. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) von Verbindung 61.

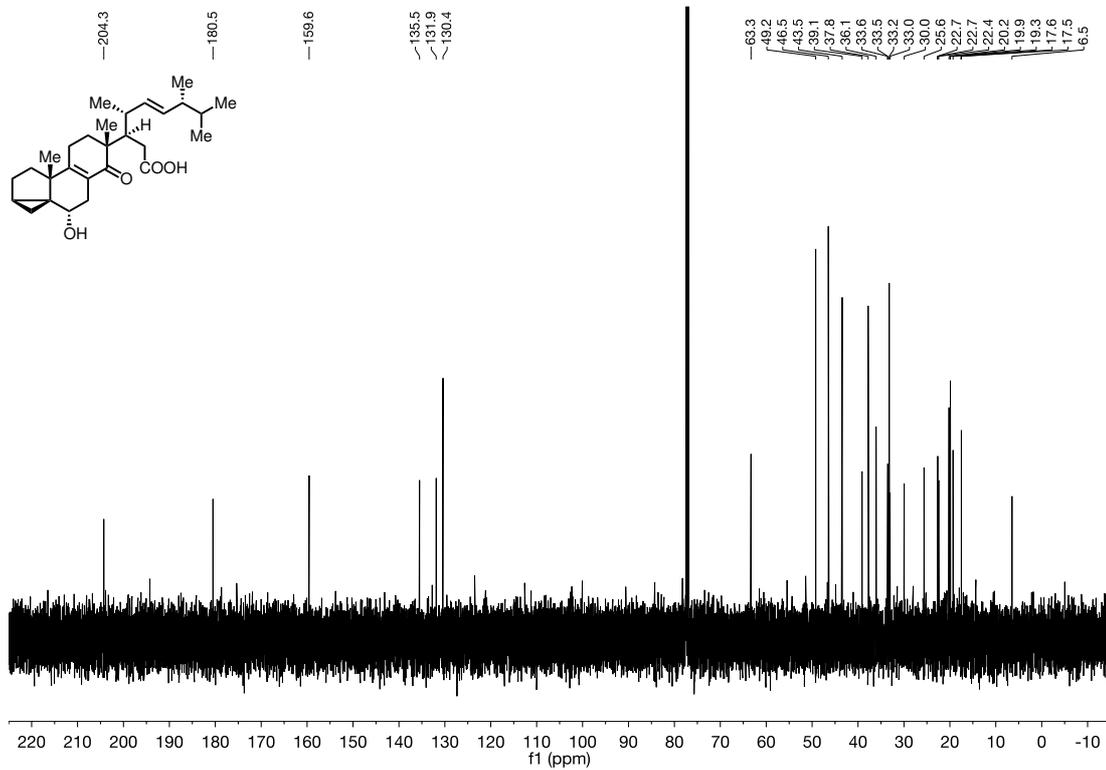
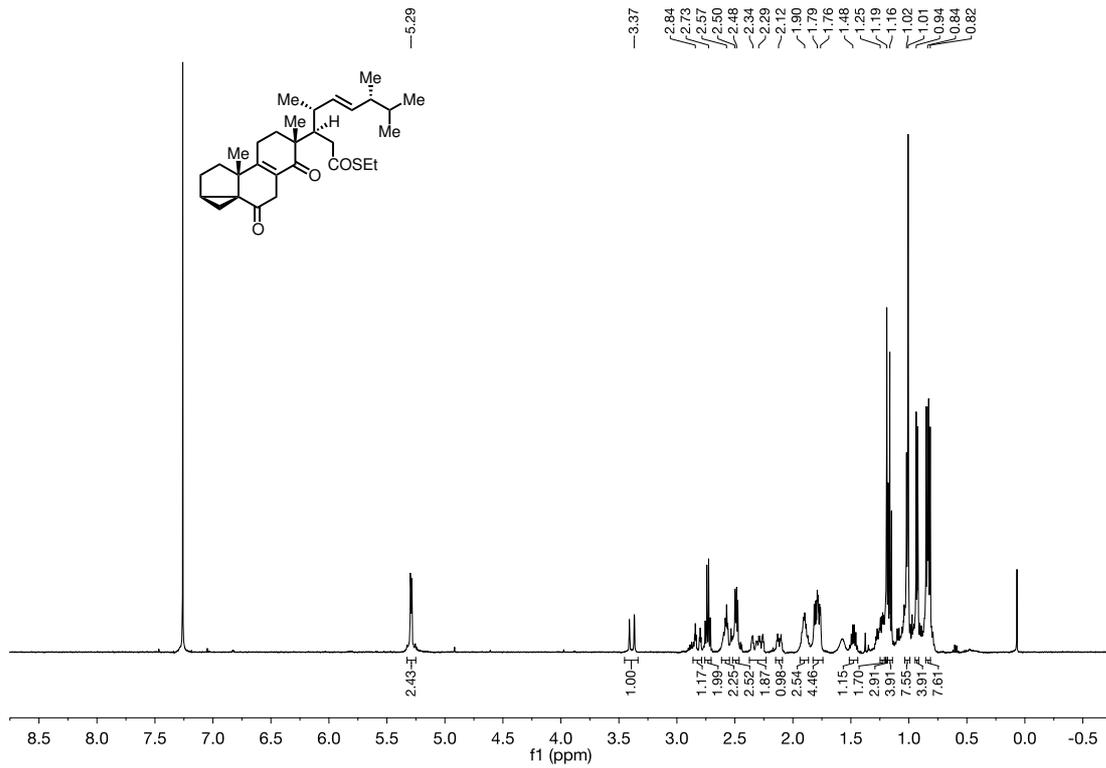
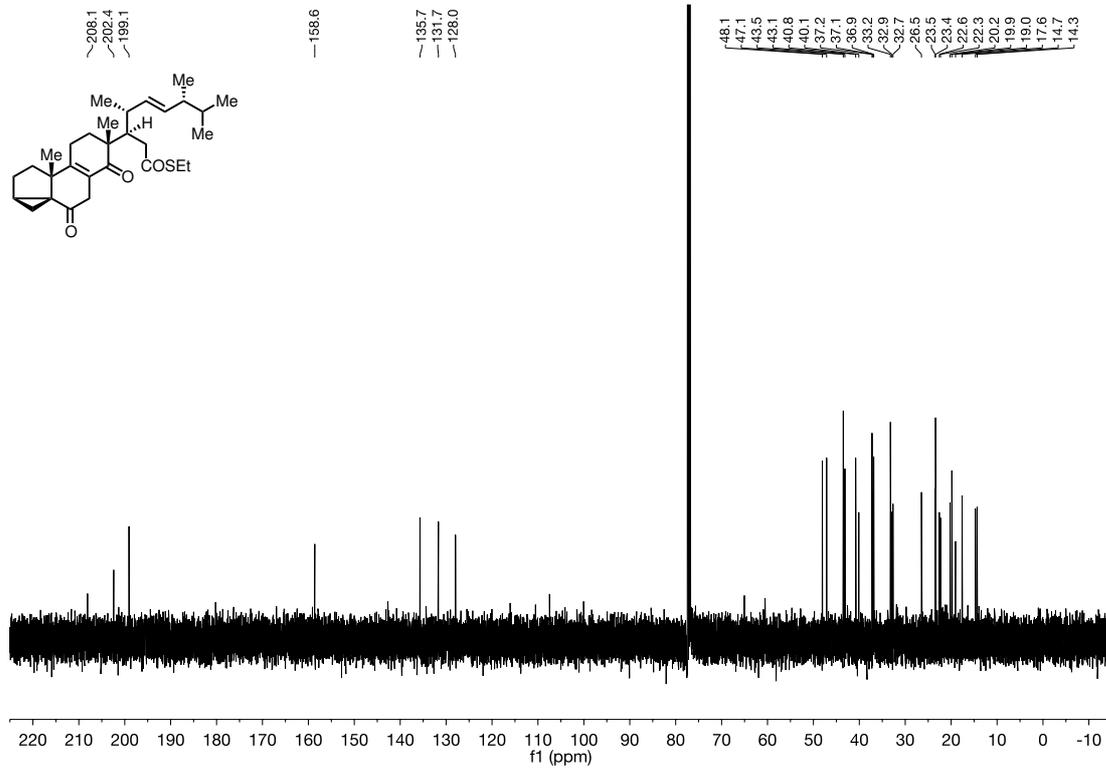
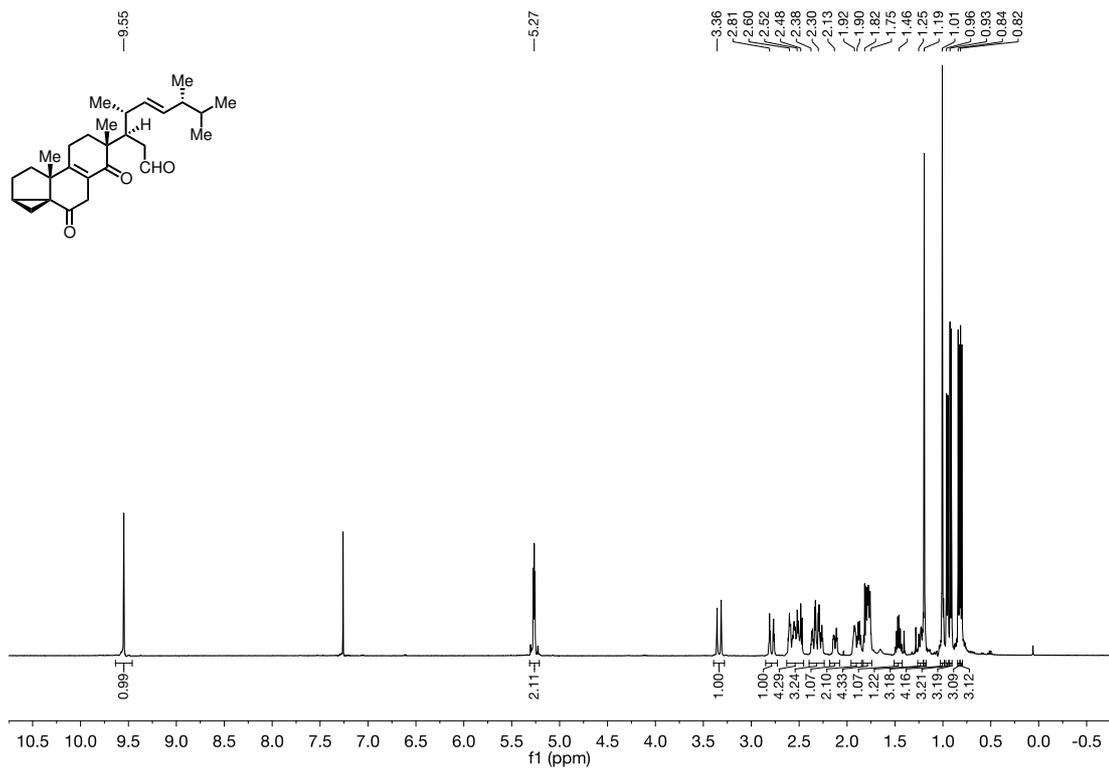
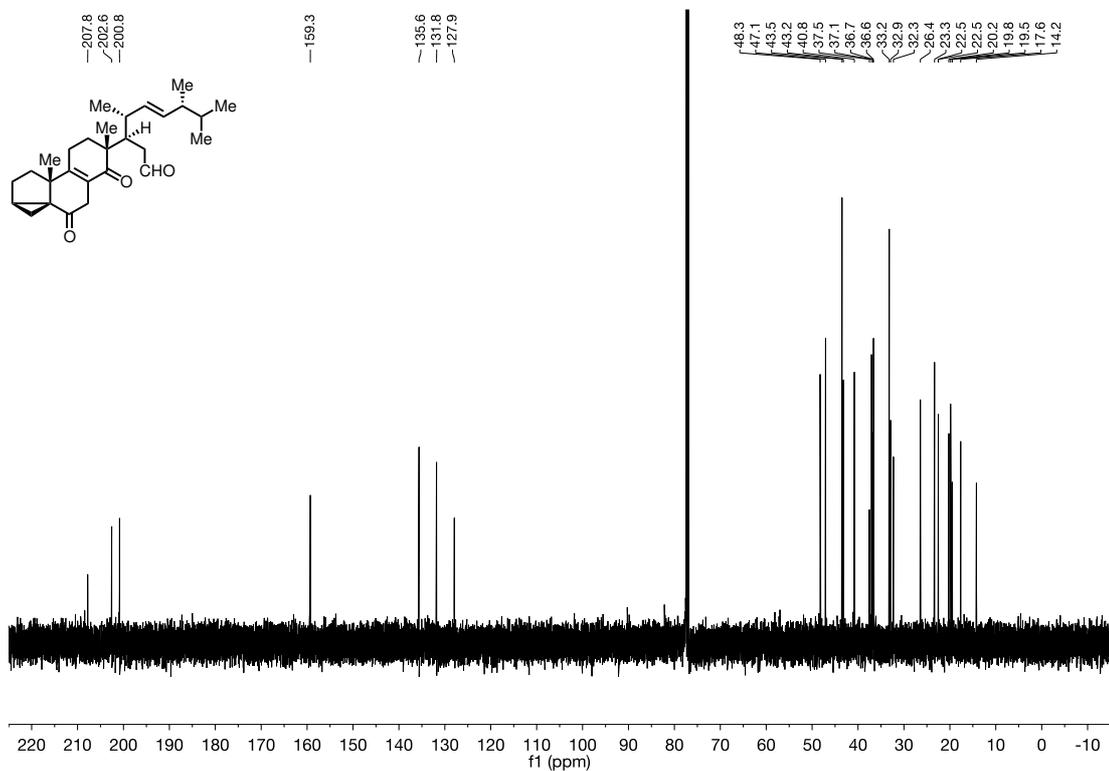
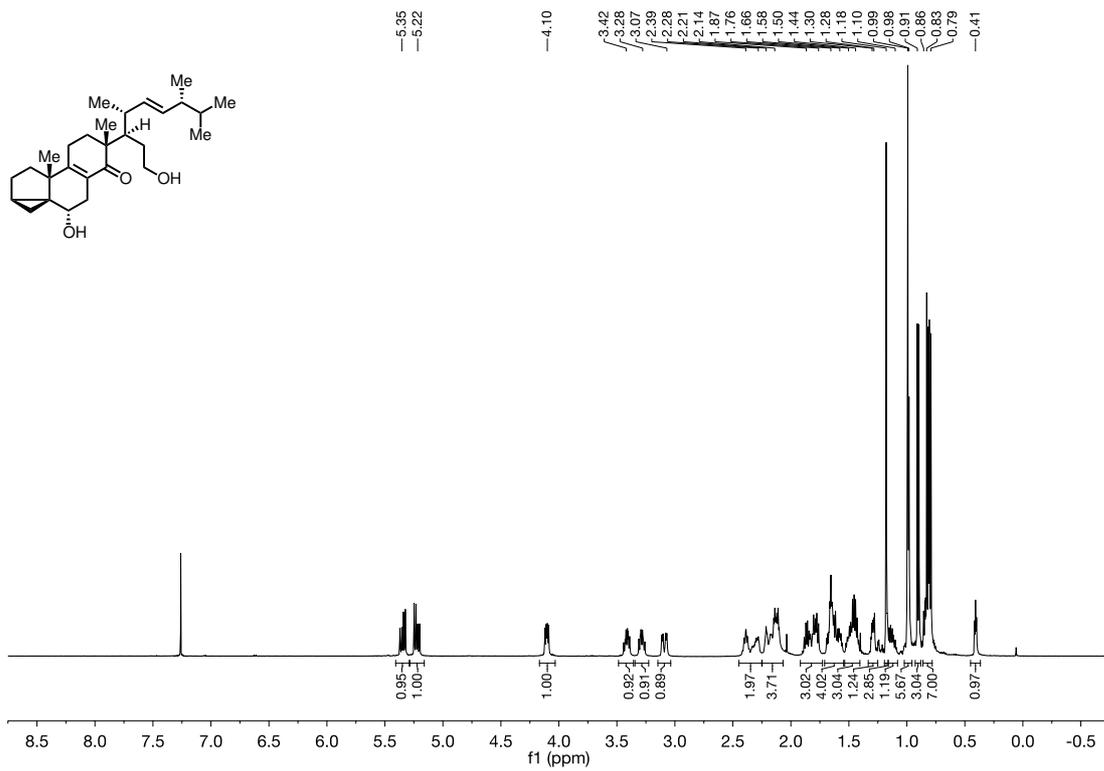
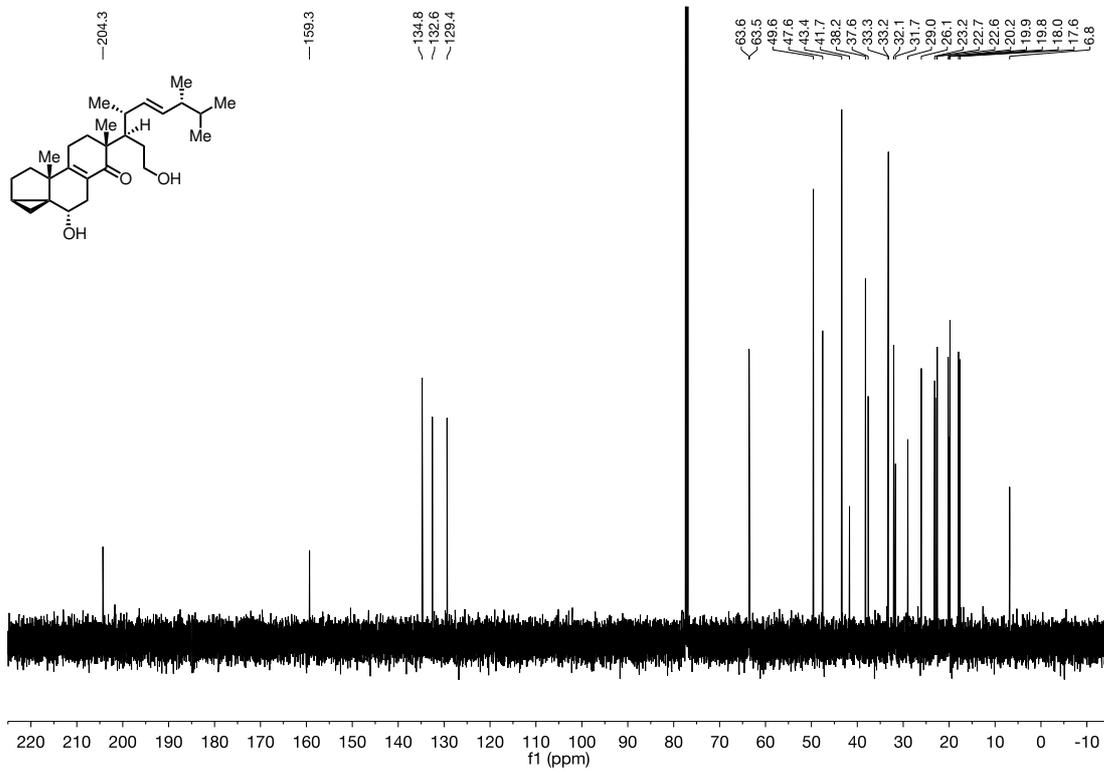


Abbildung 27. $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) von Verbindung 61.

Abbildung 28. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) von Verbindung 157.Abbildung 29. $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) von Verbindung 157.

Abbildung 30. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) von Verbindung 158.Abbildung 31. ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) von Verbindung 158.

Abbildung 32. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) von Verbindung 66.Abbildung 33. $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) von Verbindung 66.

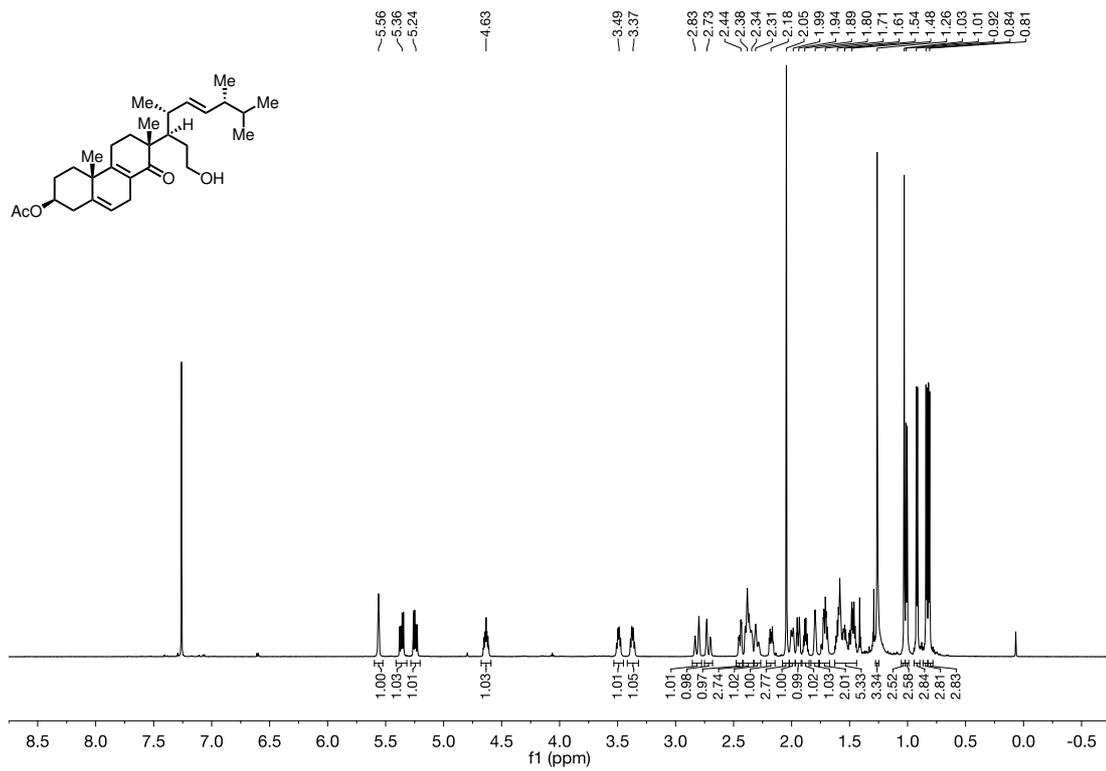


Abbildung 34. ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) von Verbindung 159.

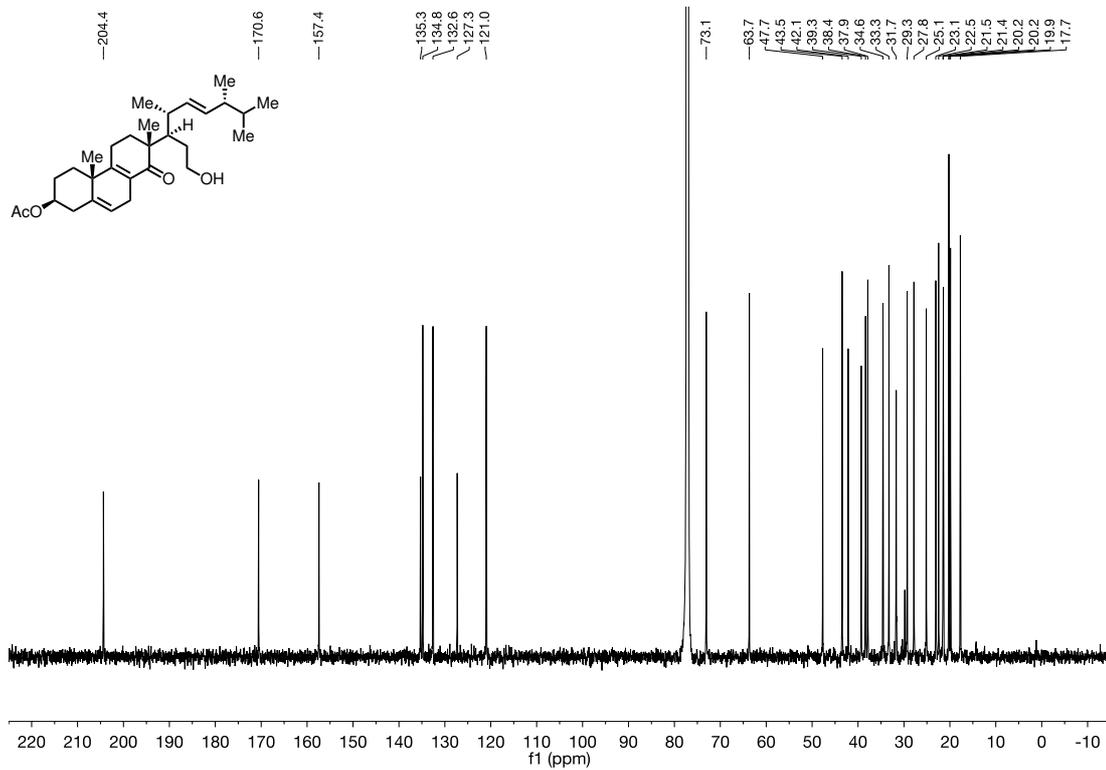
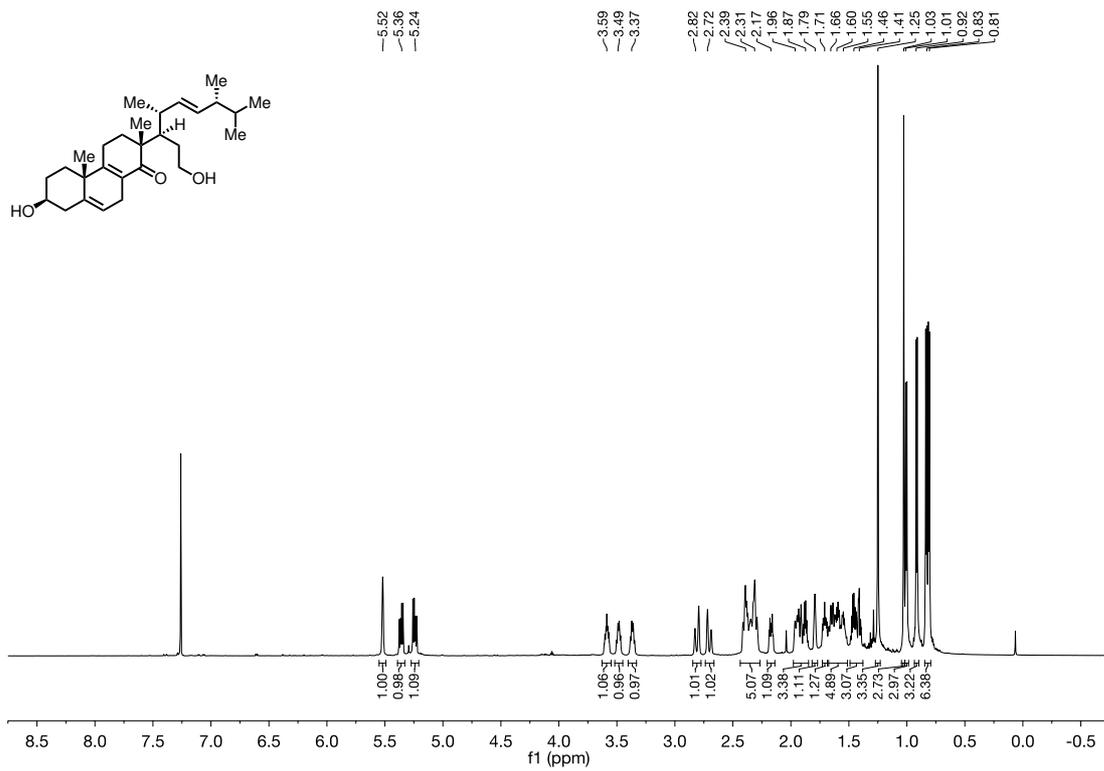
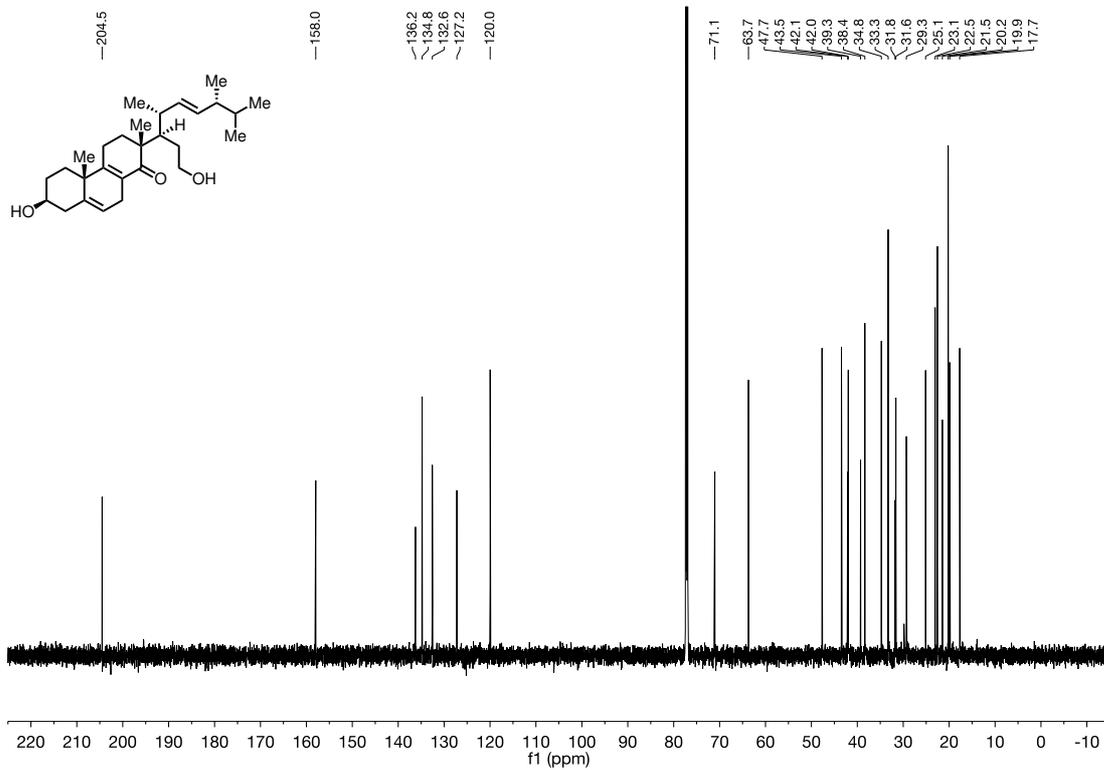
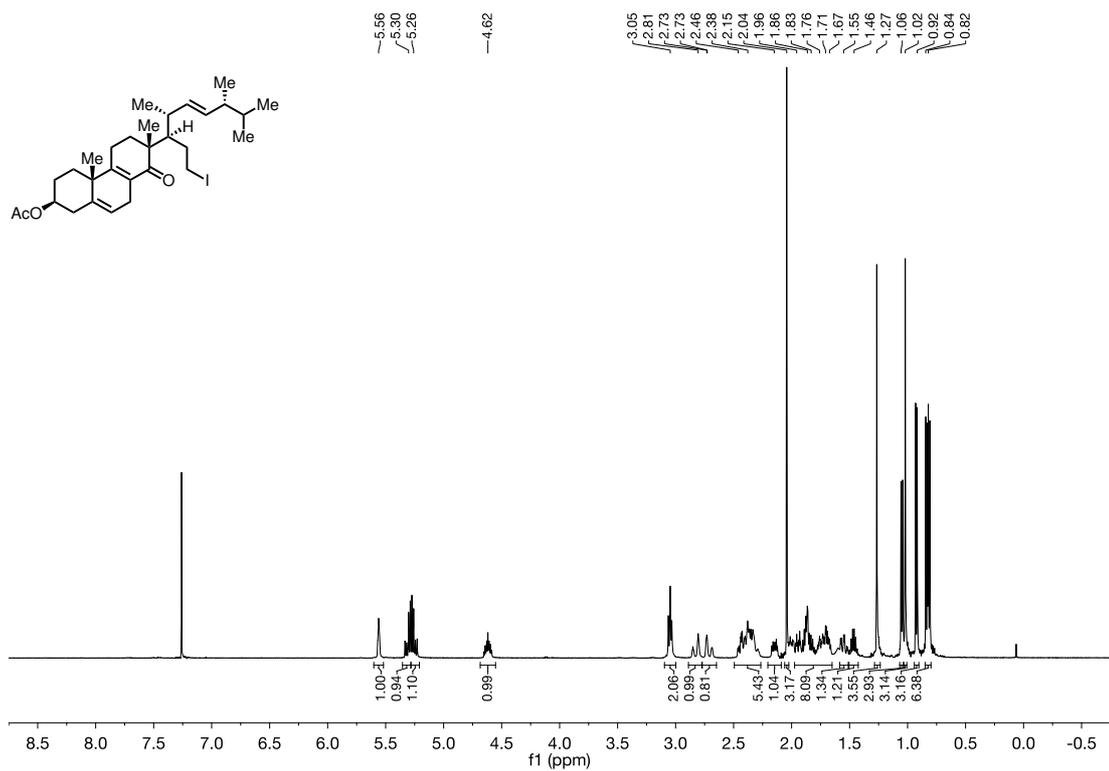
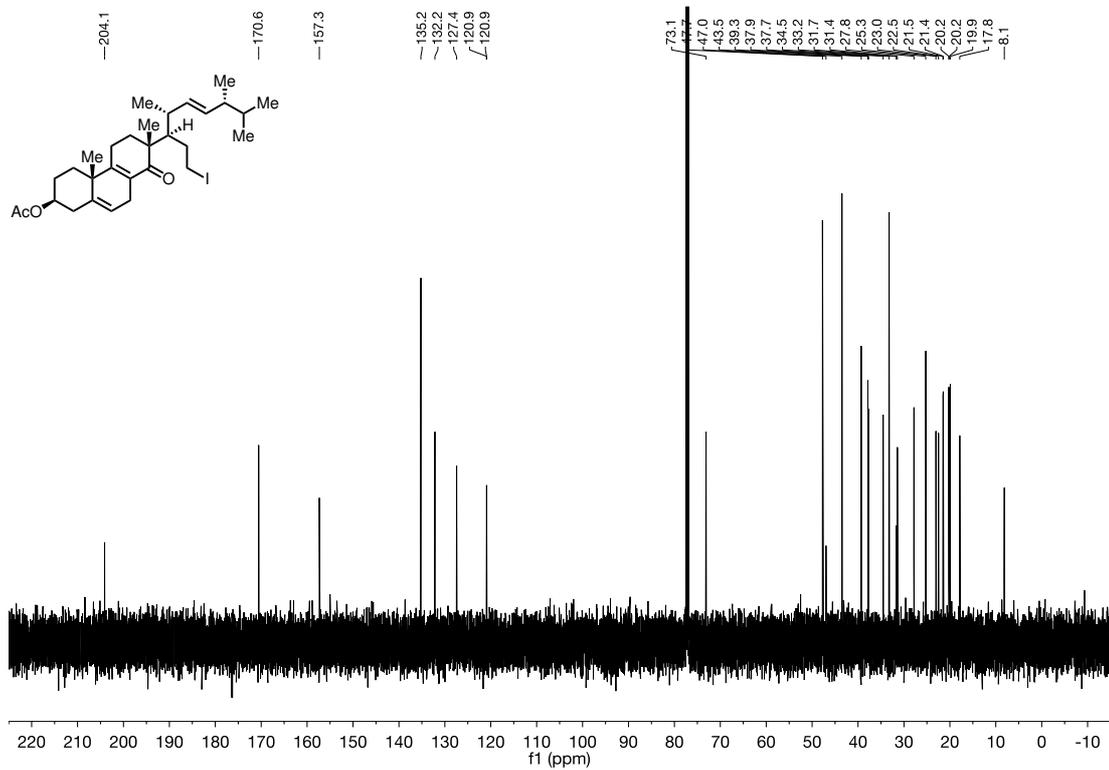
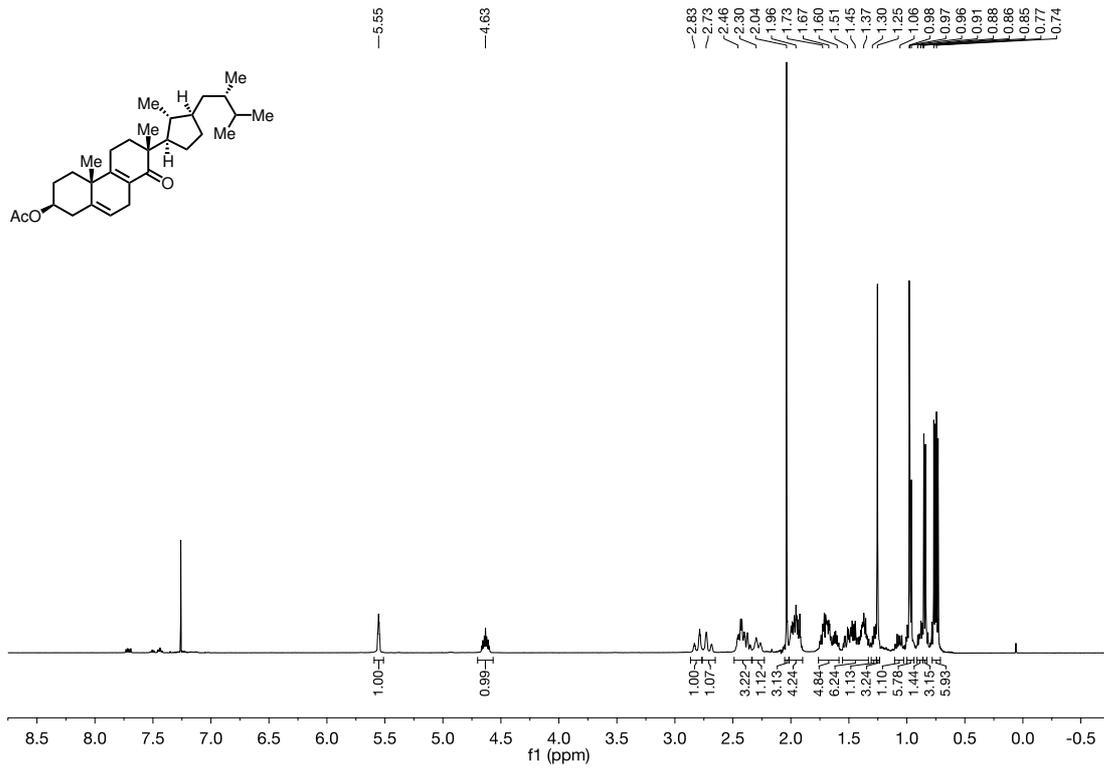
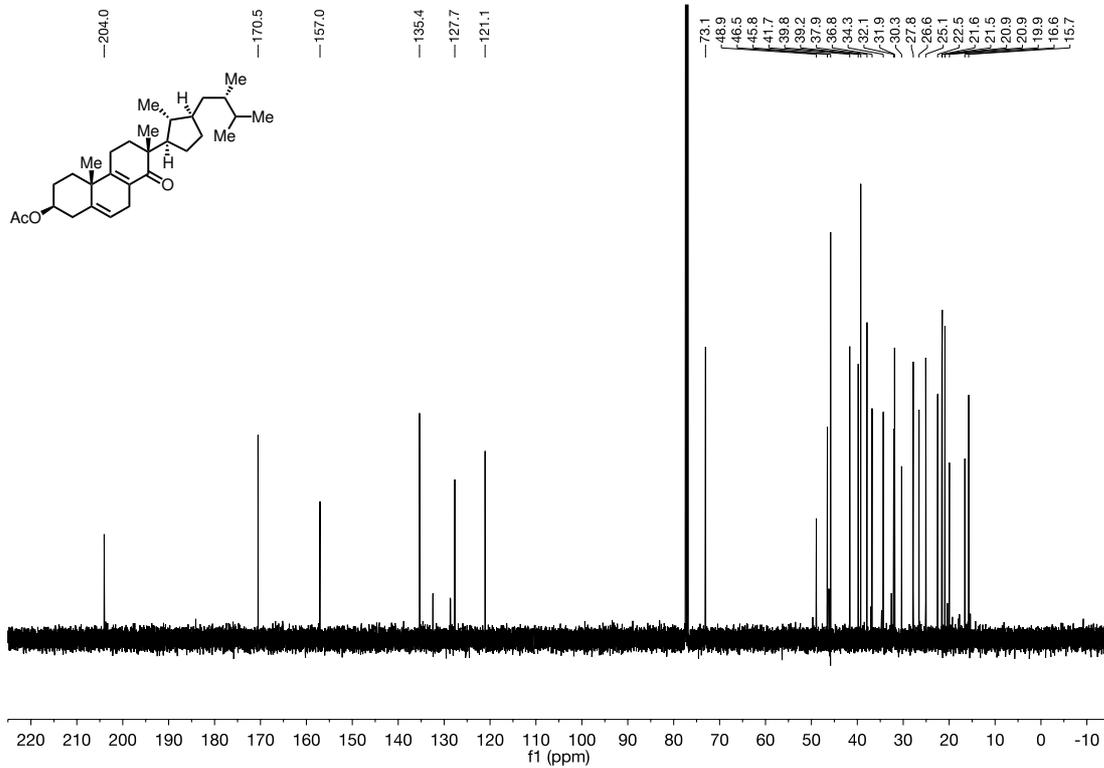


Abbildung 35. ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃) von Verbindung 159.

Abbildung 36. ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) von Verbindung 161.Abbildung 37. ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃) von Verbindung 161.

Abbildung 38. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) von Verbindung 46.Abbildung 39. ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) von Verbindung 46.

Abbildung 40. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) von Verbindung 45.Abbildung 41. $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) von Verbindung 45.

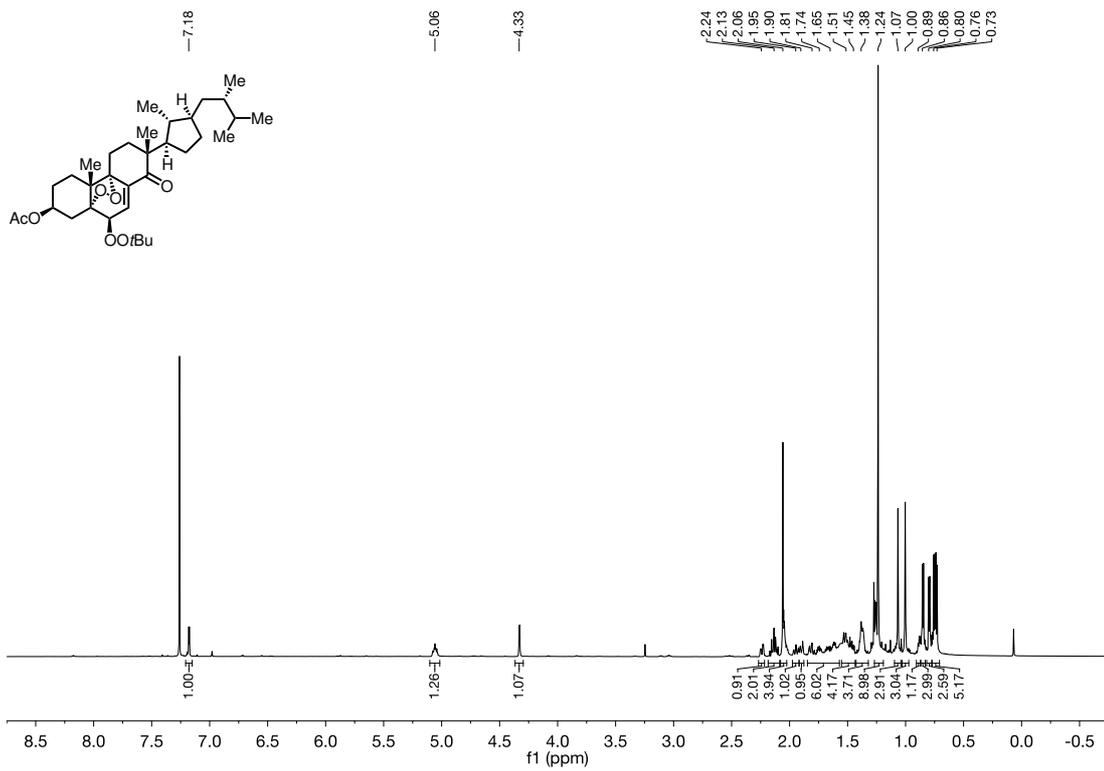


Abbildung 42. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) von Verbindung 67.

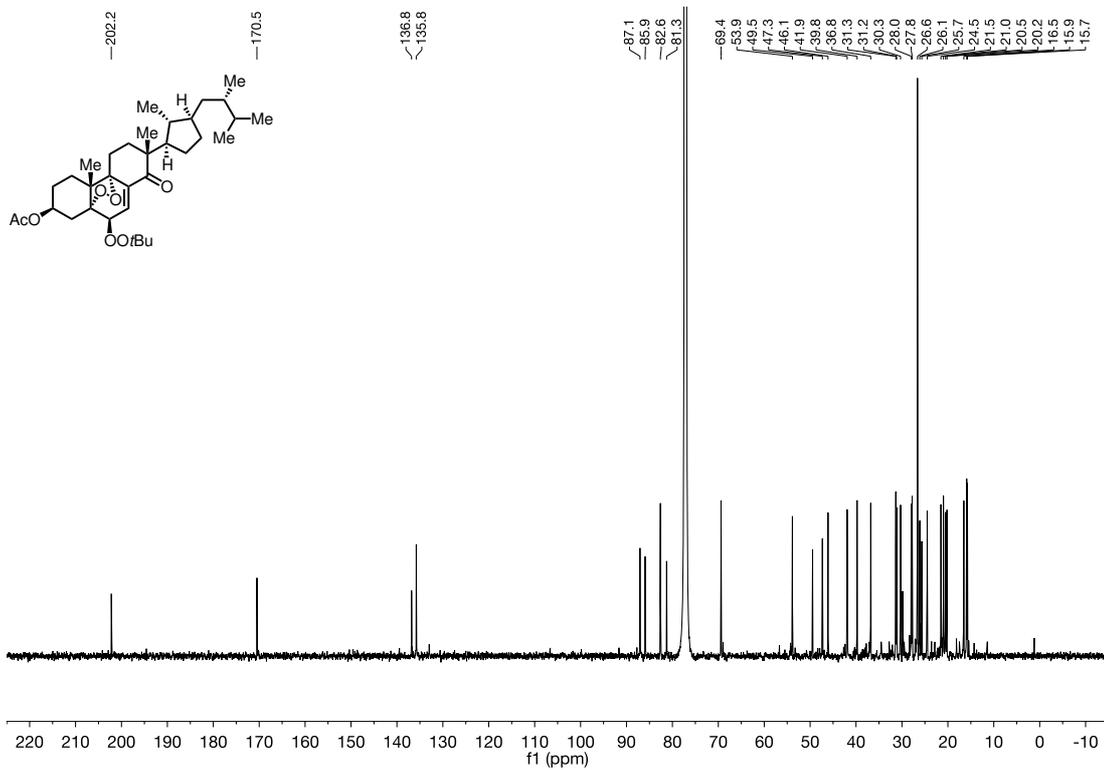
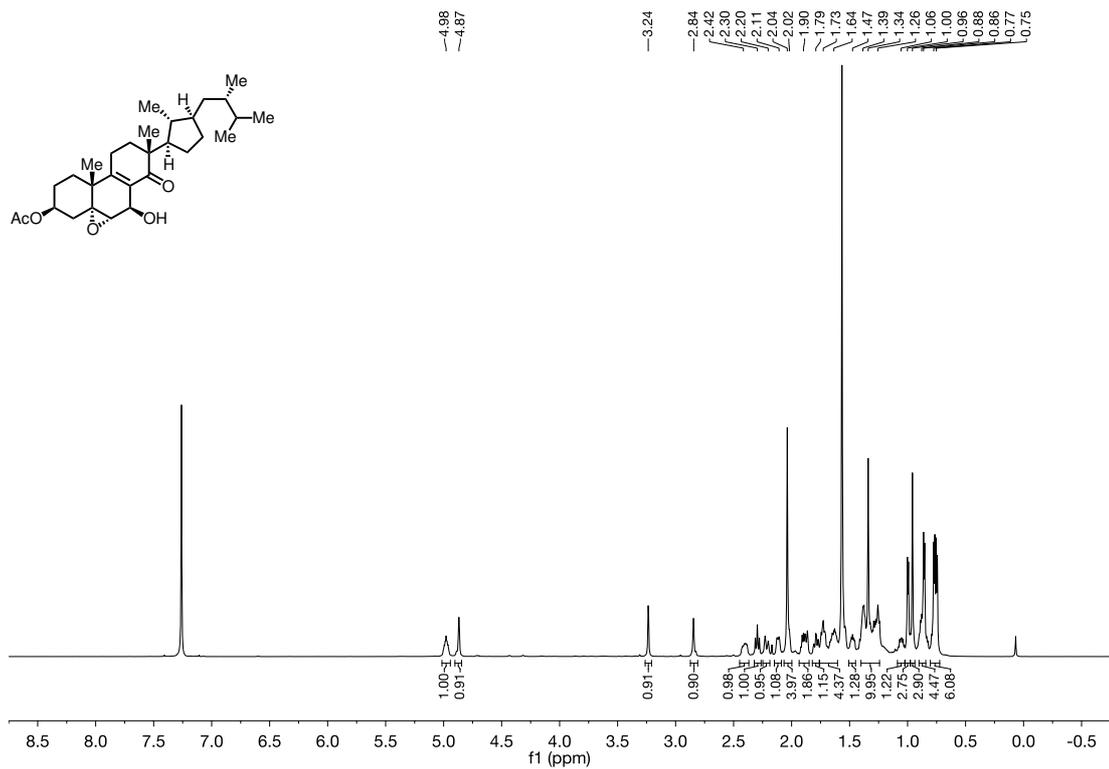
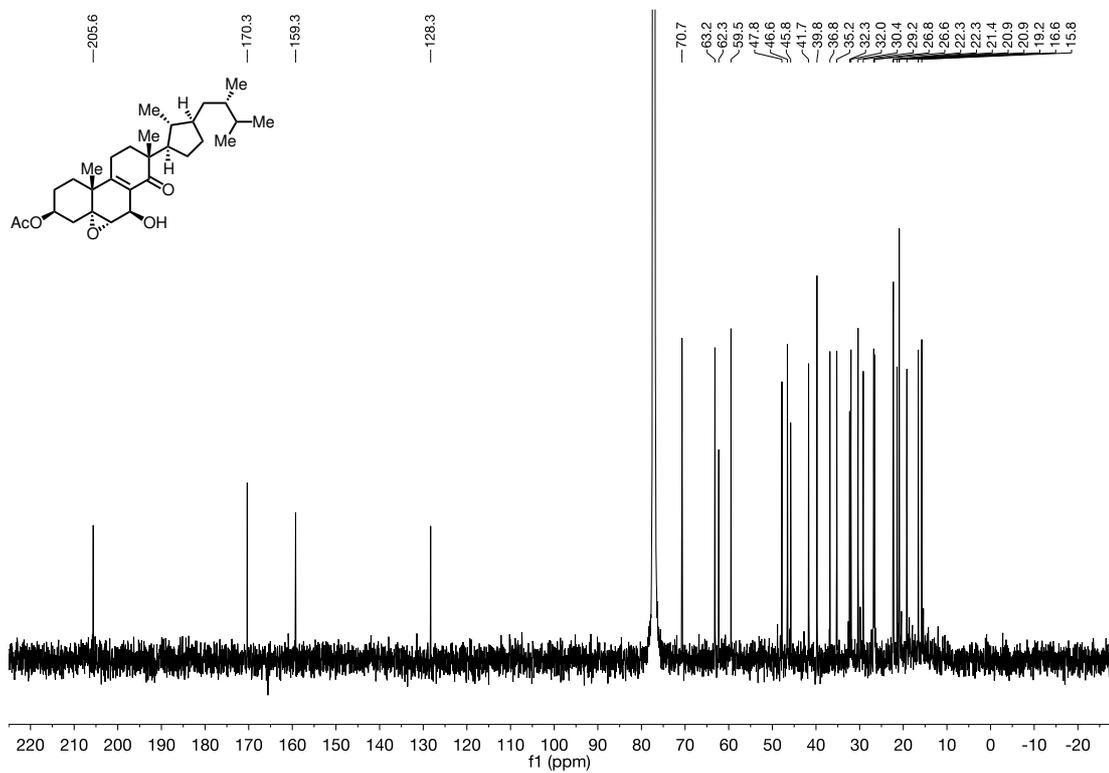


Abbildung 43. $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) von Verbindung 67.

Abbildung 46. ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) von Verbindung 72.Abbildung 47. ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃) von Verbindung 72.

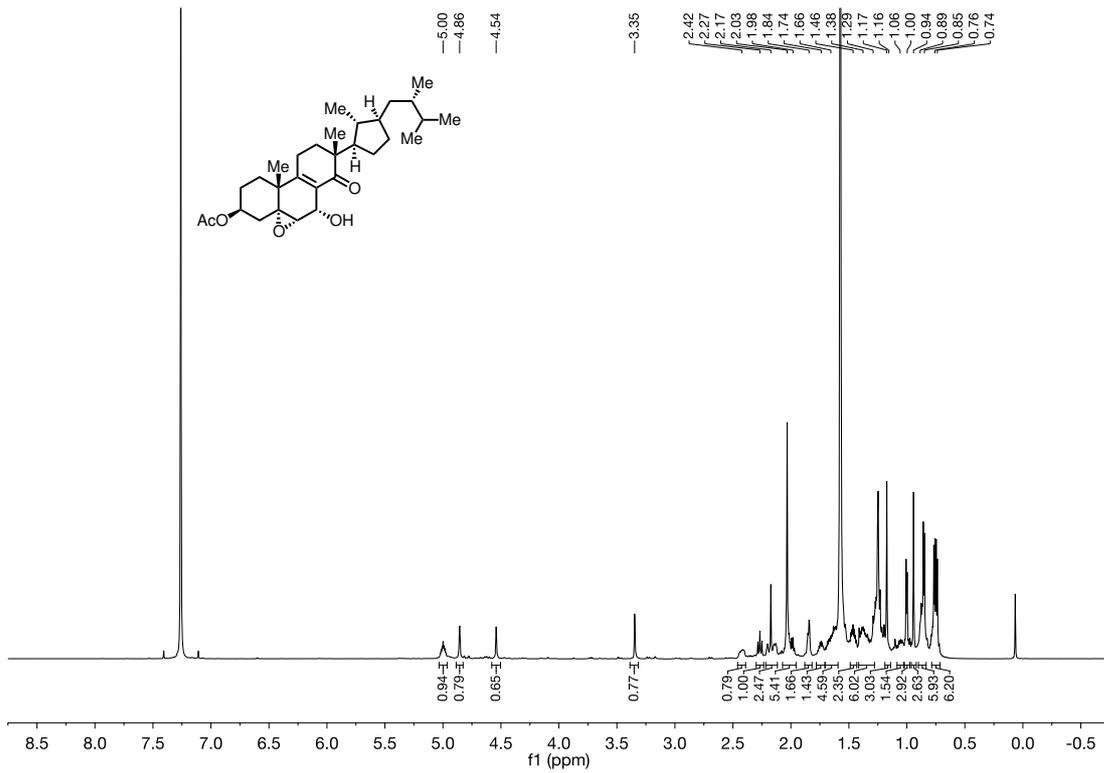


Abbildung 48. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) von Verbindung 7-*epi*-72.

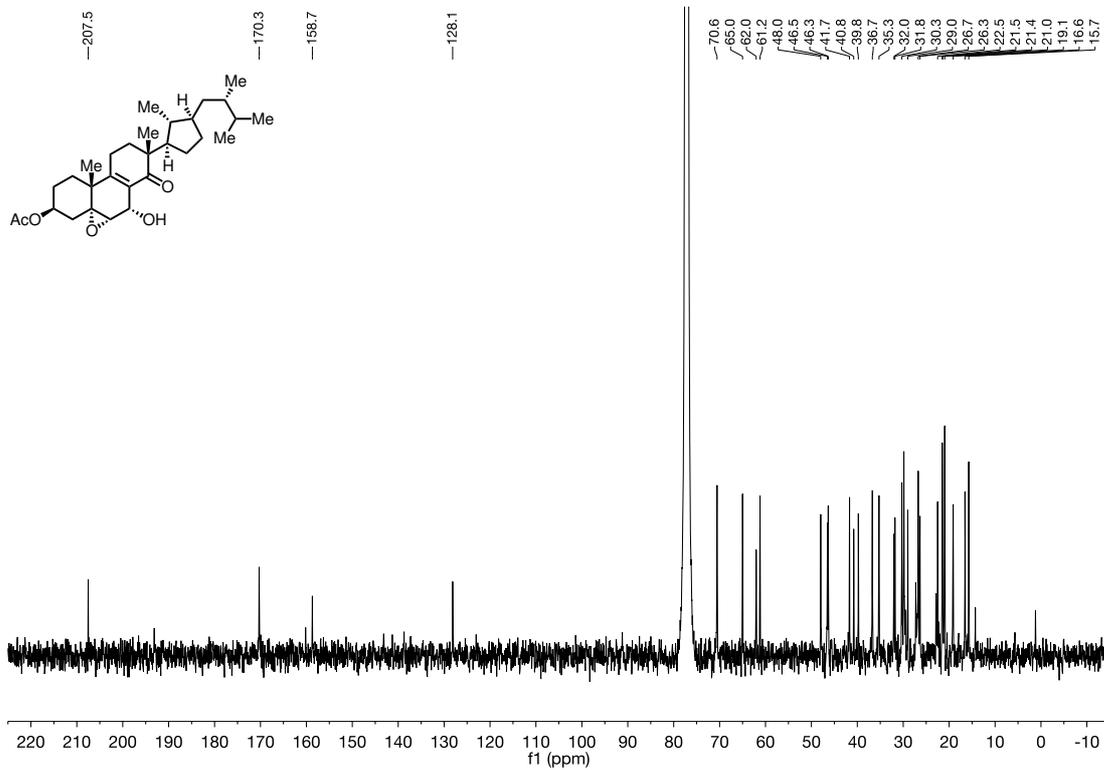


Abbildung 49. $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) von Verbindung 7-*epi*-72.

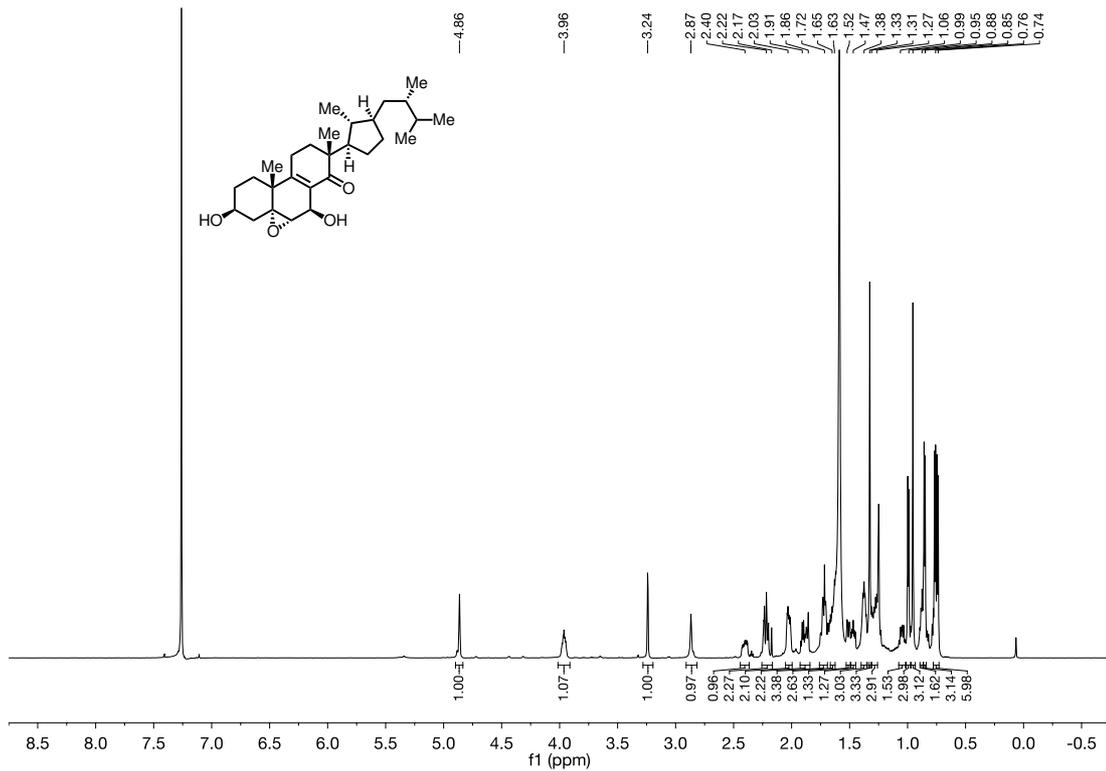


Abbildung 50. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) von Verbindung 27.

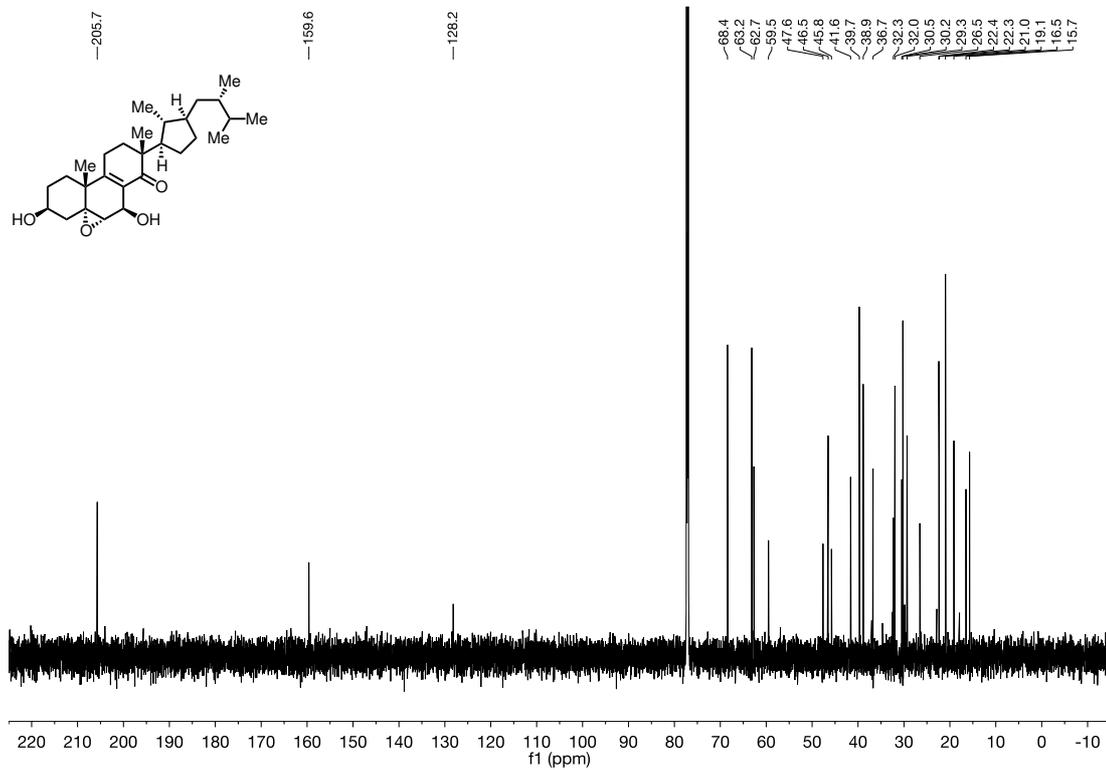
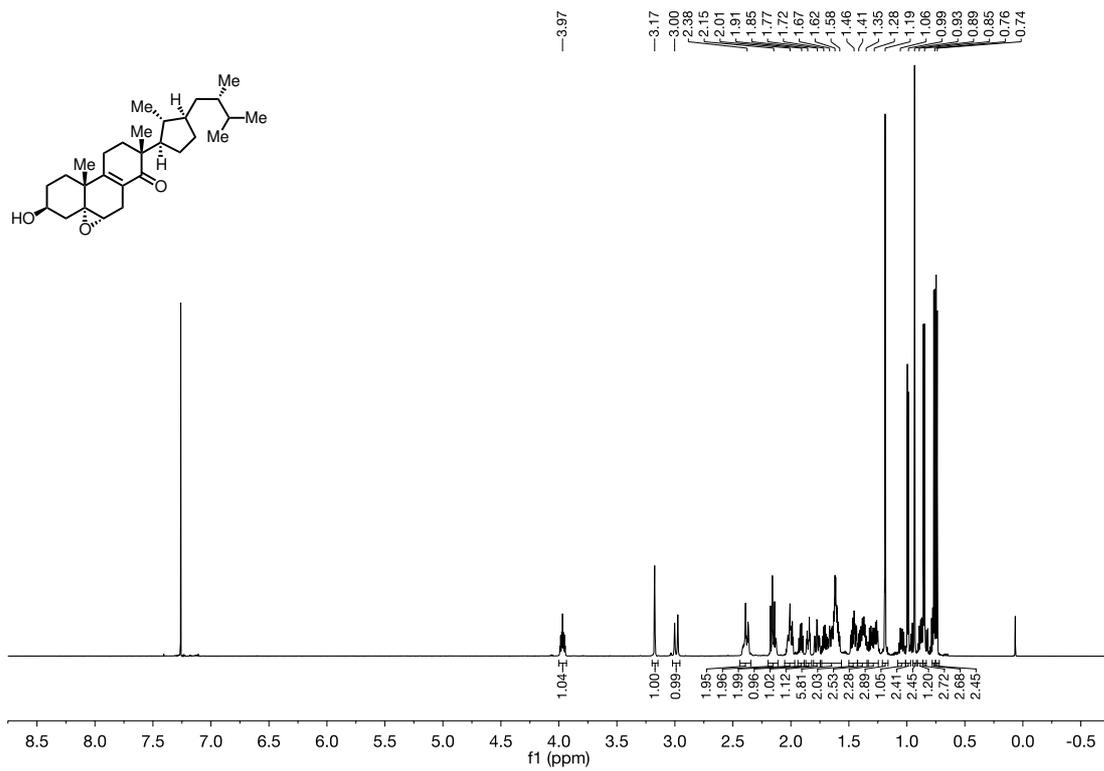
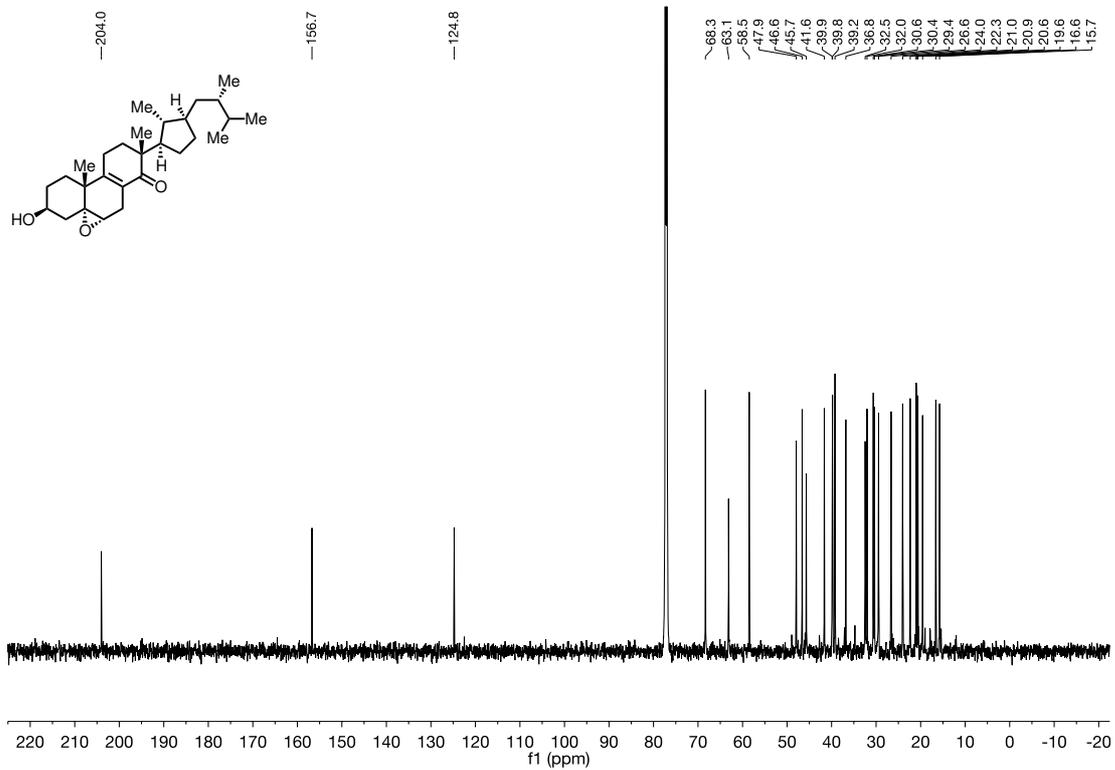


Abbildung 51. $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) von Verbindung 27.

Abbildung 52. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) von Verbindung 7-Desoxy-27.Abbildung 53. $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) von Verbindung 7-Desoxy-27.

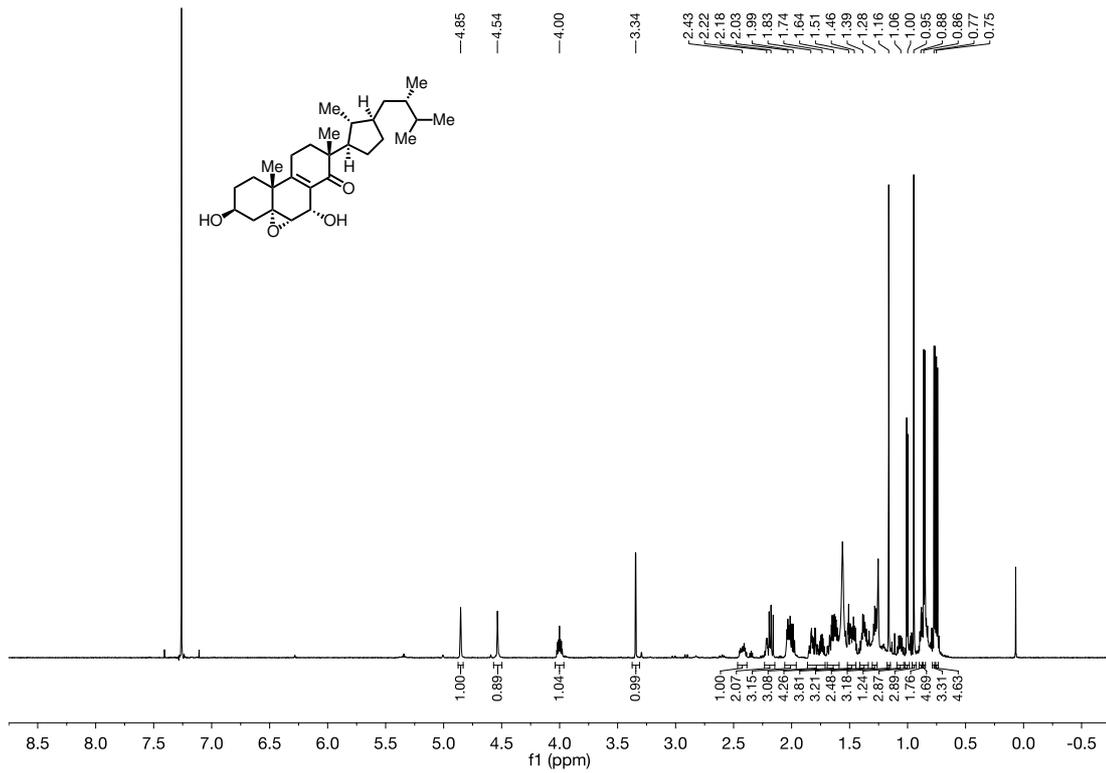


Abbildung 54. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) von Verbindung 7-*epi*-27.

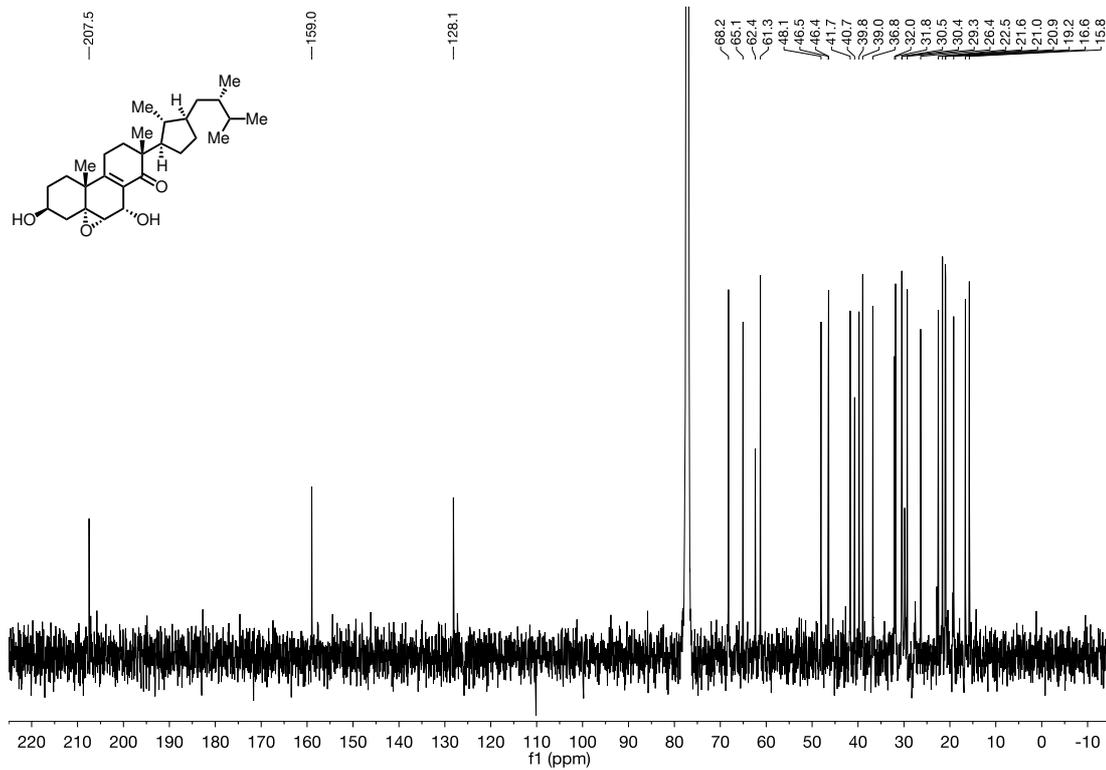
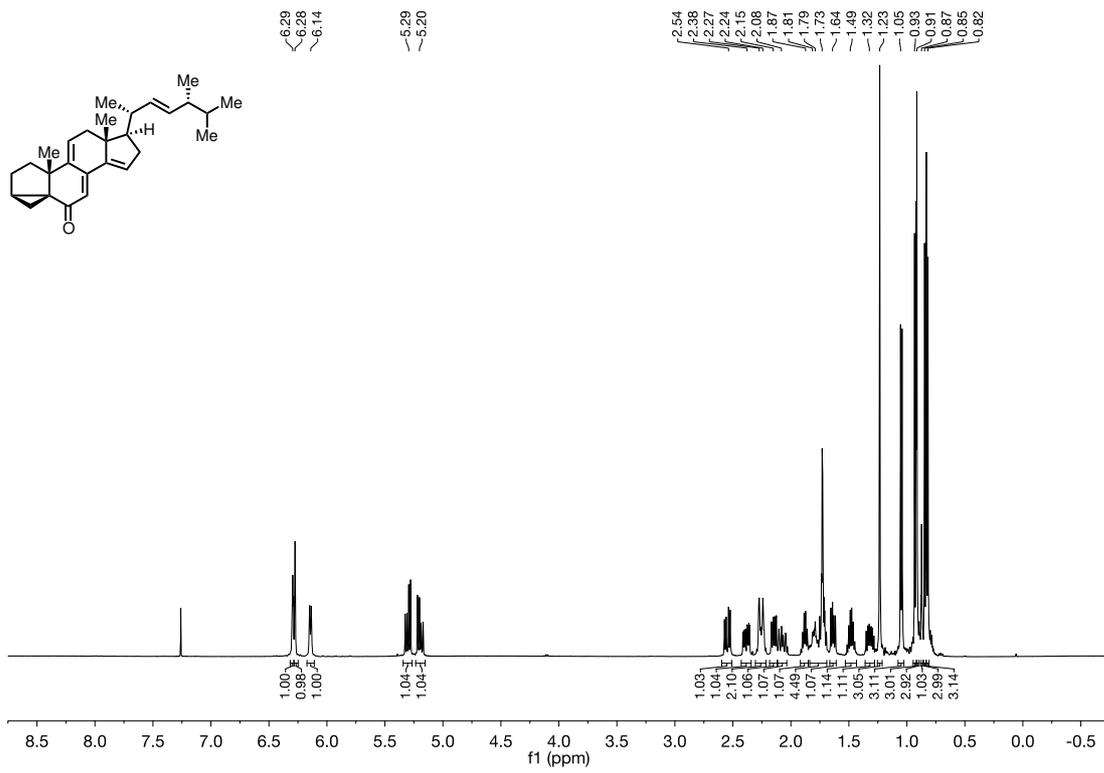
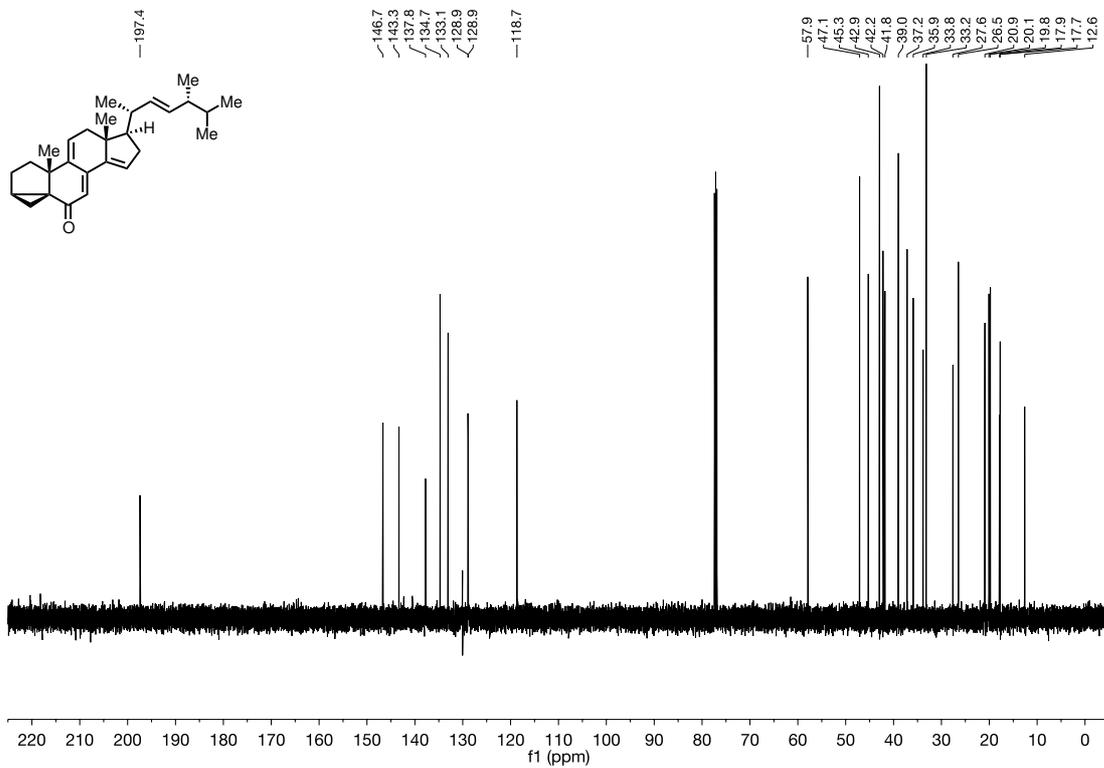
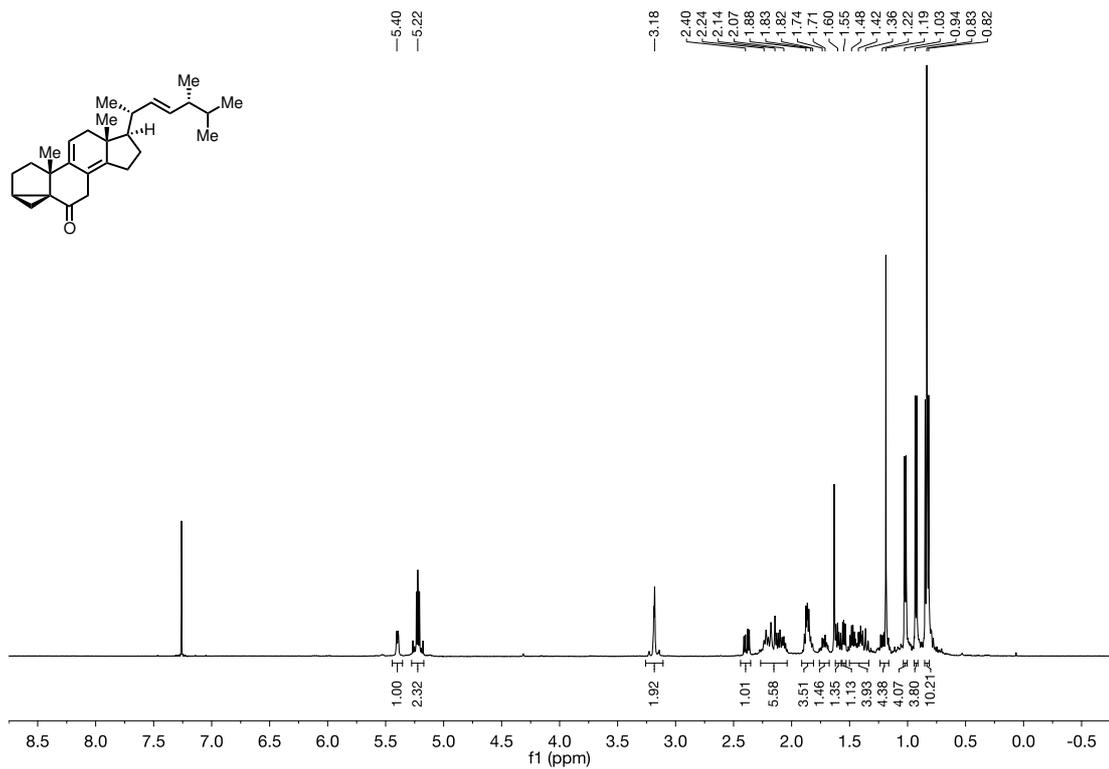
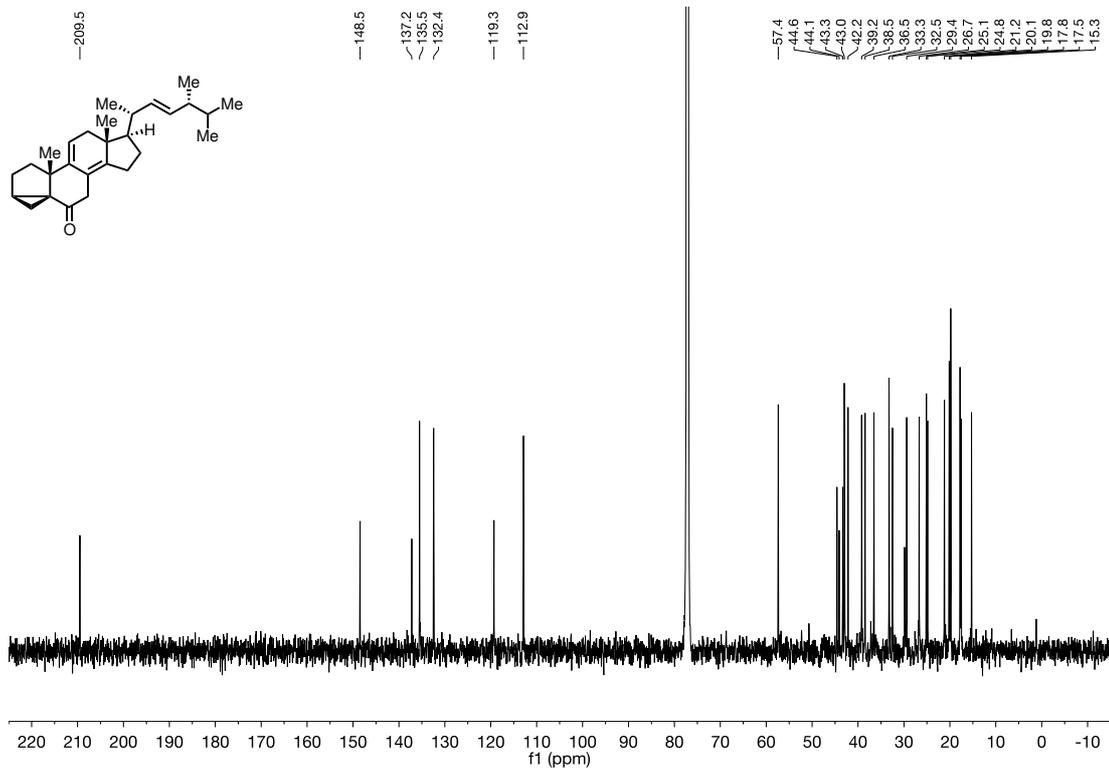
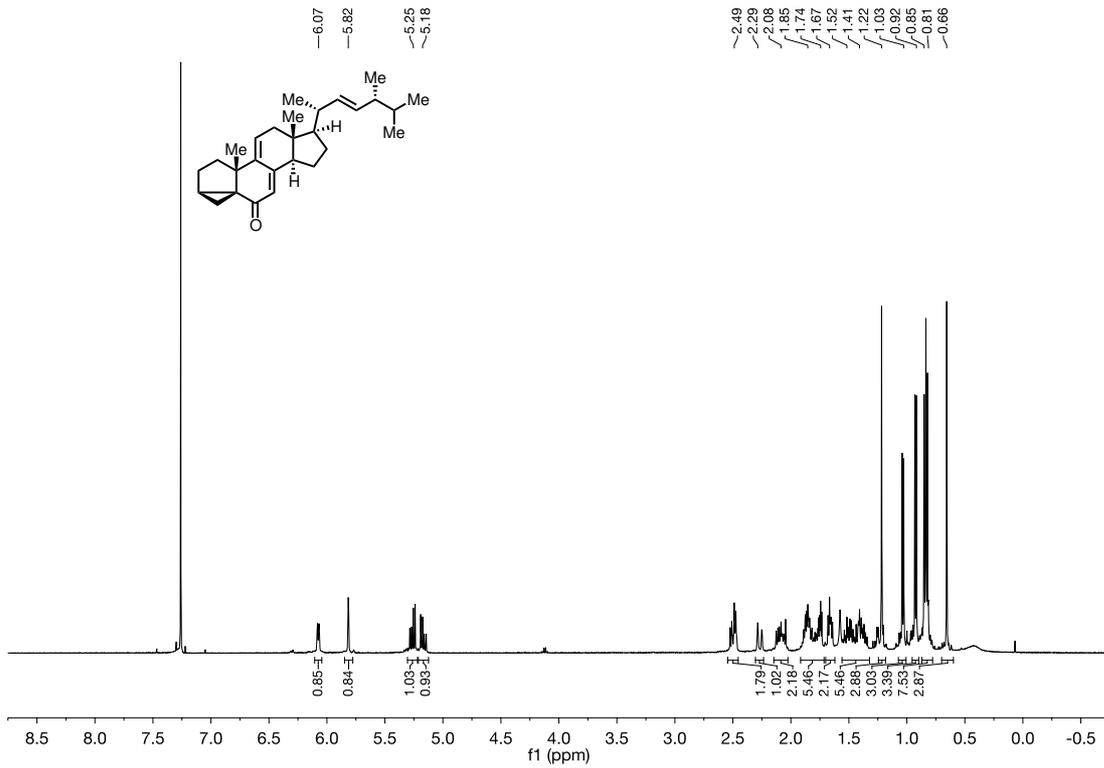
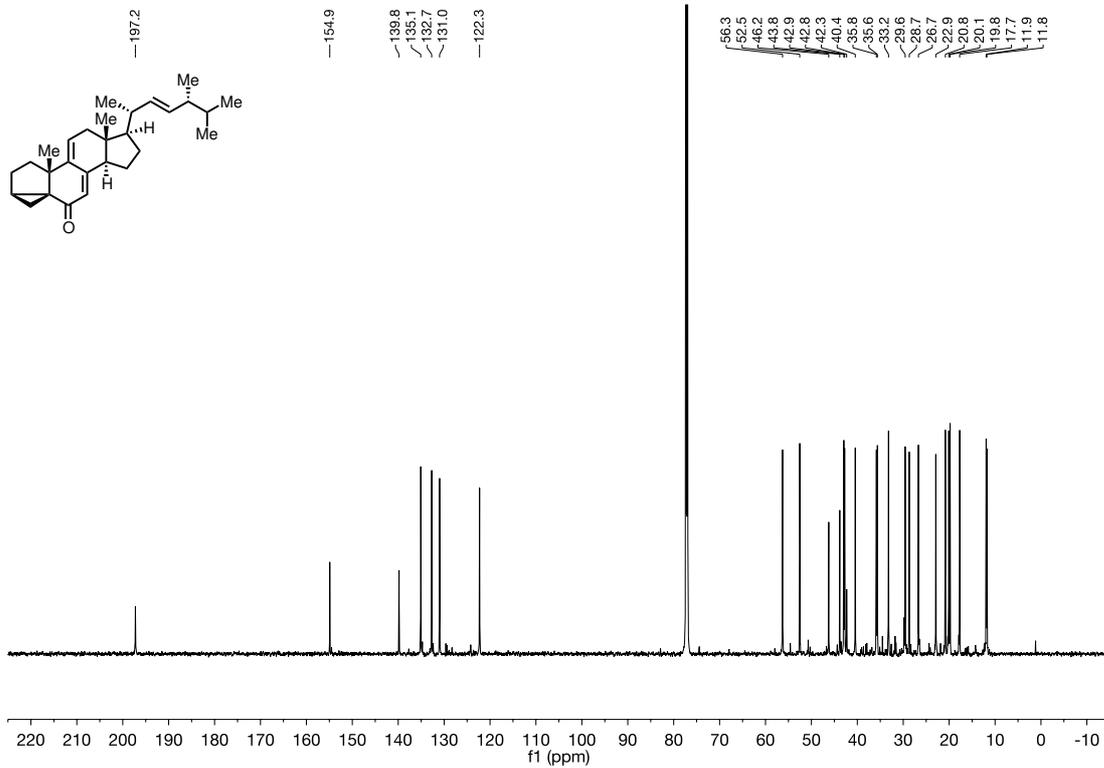


Abbildung 55. $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) von Verbindung 7-*epi*-27.

Abbildung 56. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) von Verbindung 115.Abbildung 57. ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) von Verbindung 115.

Abbildung 58. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) von Verbindung 116.Abbildung 59. ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃) von Verbindung 116.

Abbildung 60. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) von Verbindung 114.Abbildung 61. $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) von Verbindung 114.

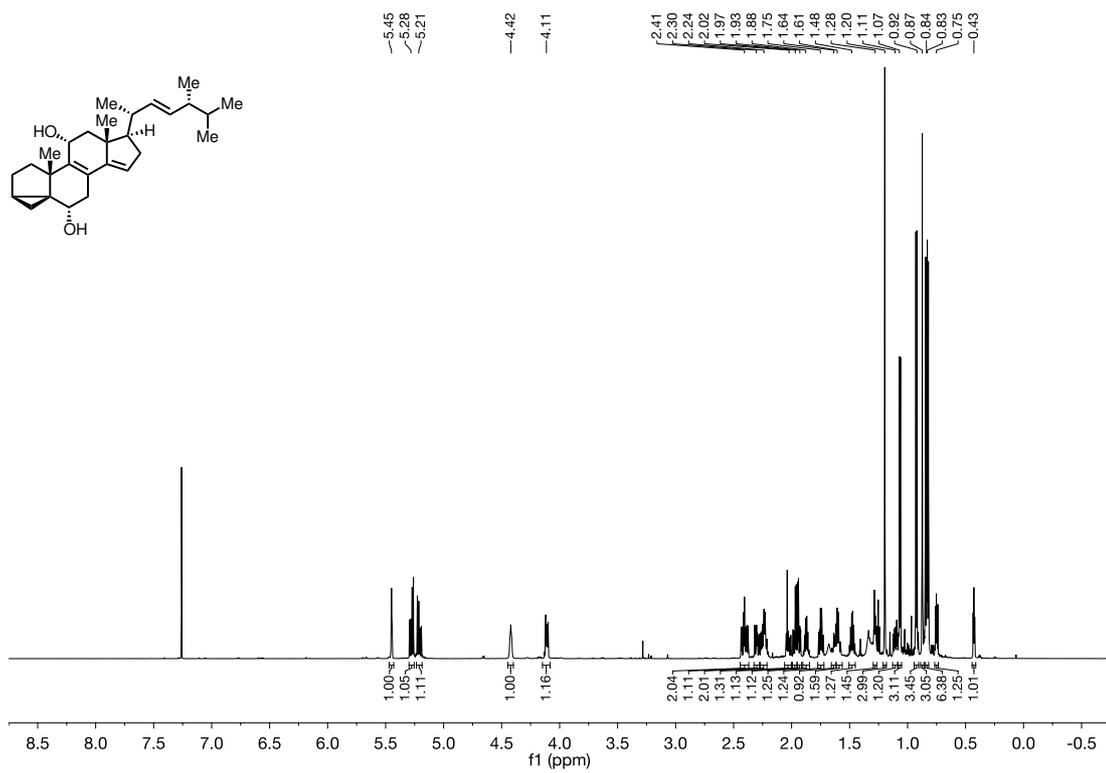


Abbildung 62. ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) von Verbindung 123.

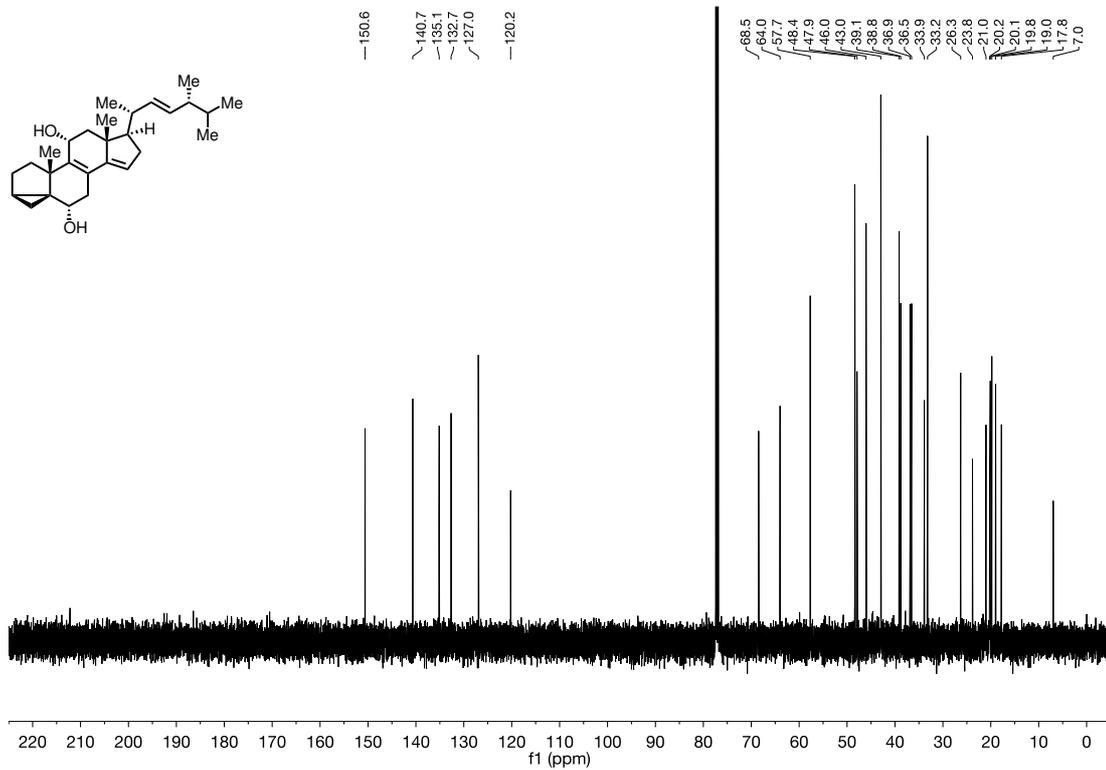
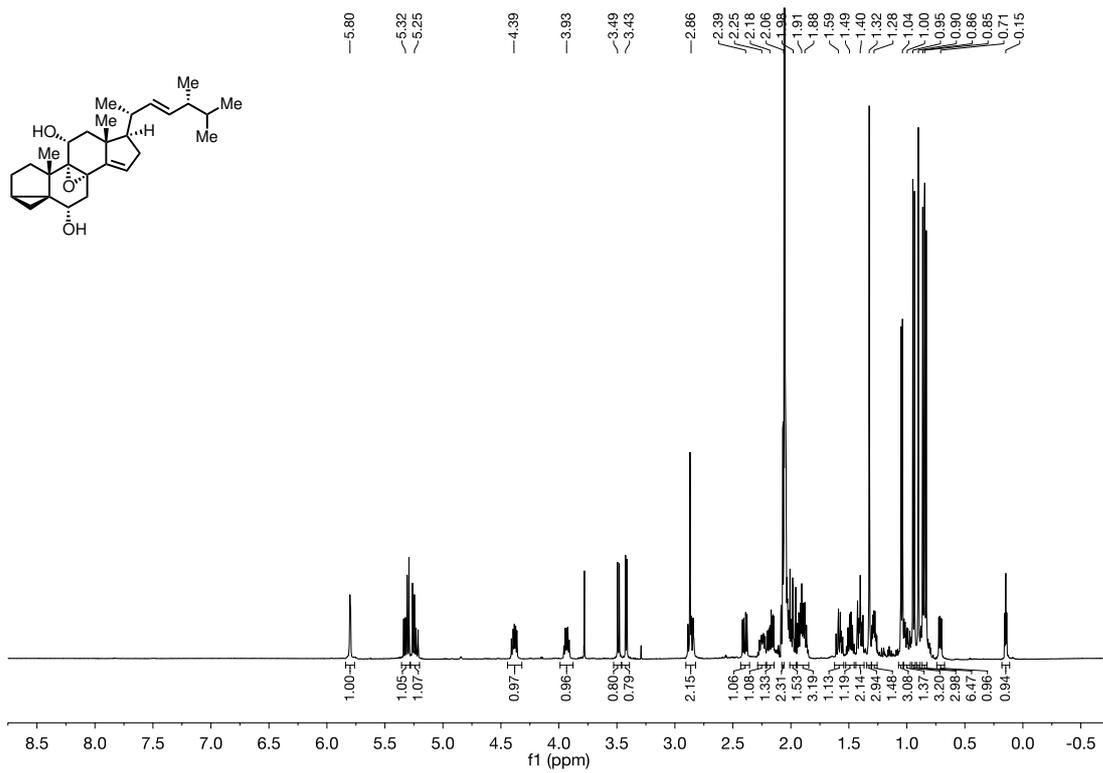
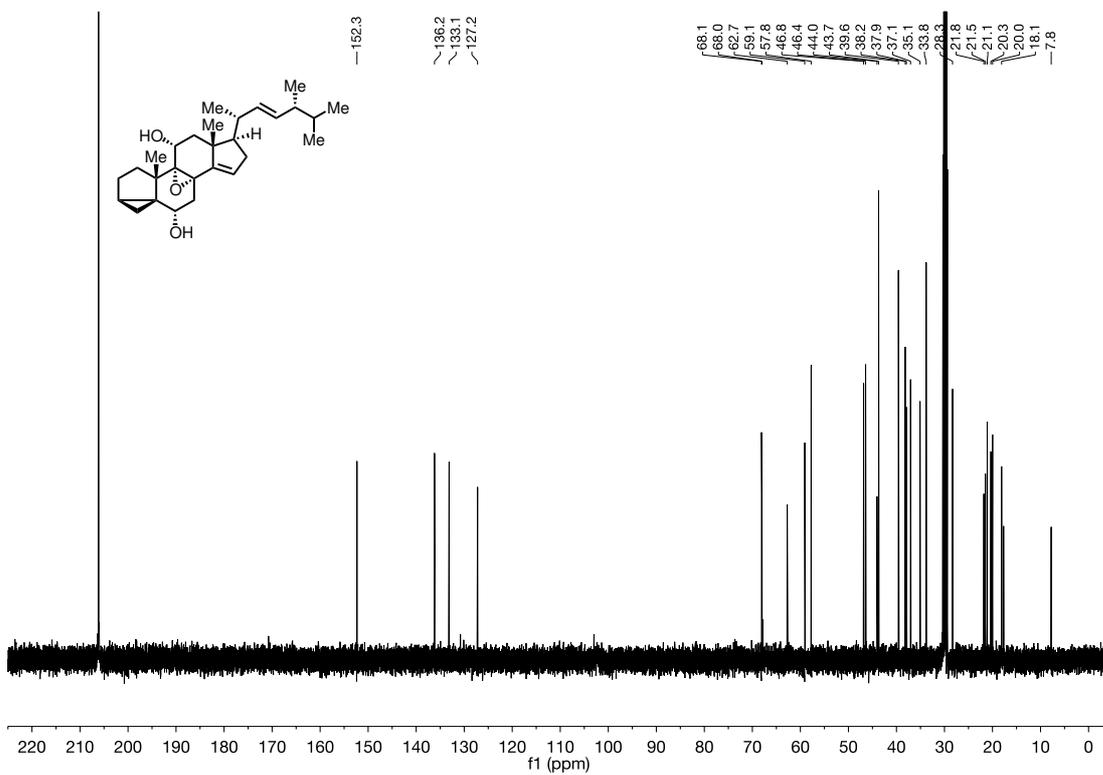


Abbildung 63. ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) von Verbindung 123.

Abbildung 64. ¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆) von Verbindung 124.Abbildung 65. ¹³C-NMR (126 MHz, Aceton-d₆) von Verbindung 124.

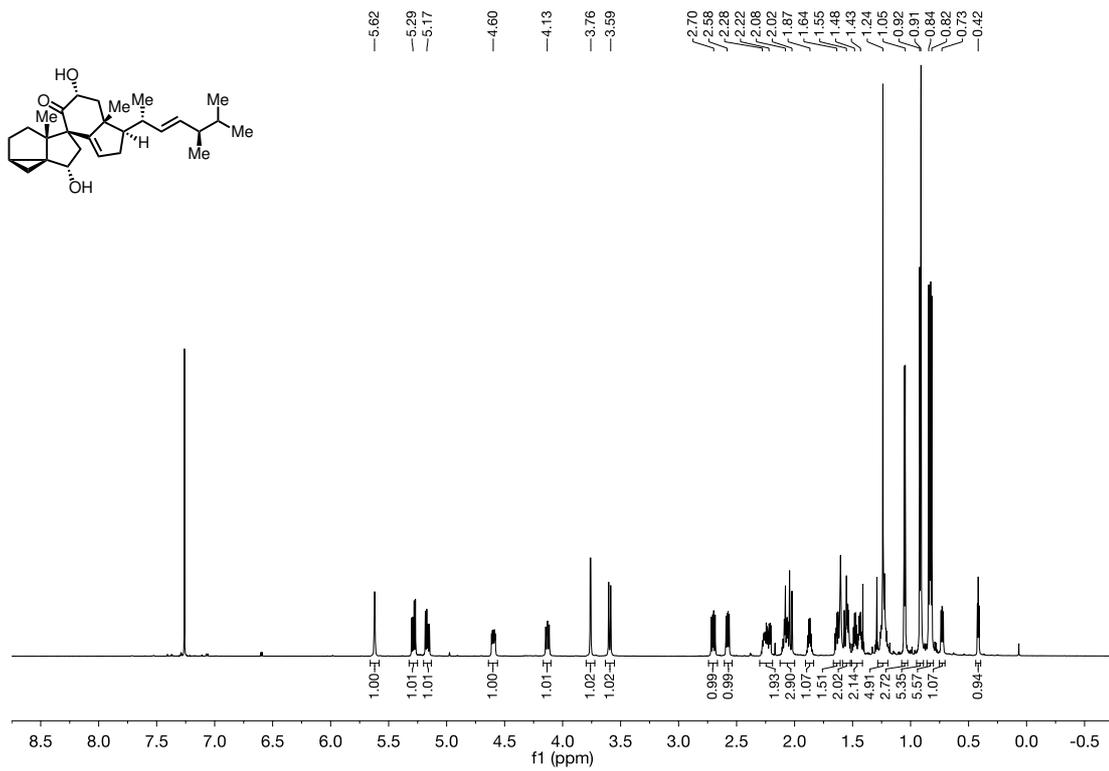


Abbildung 66. ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) von Verbindung 125.

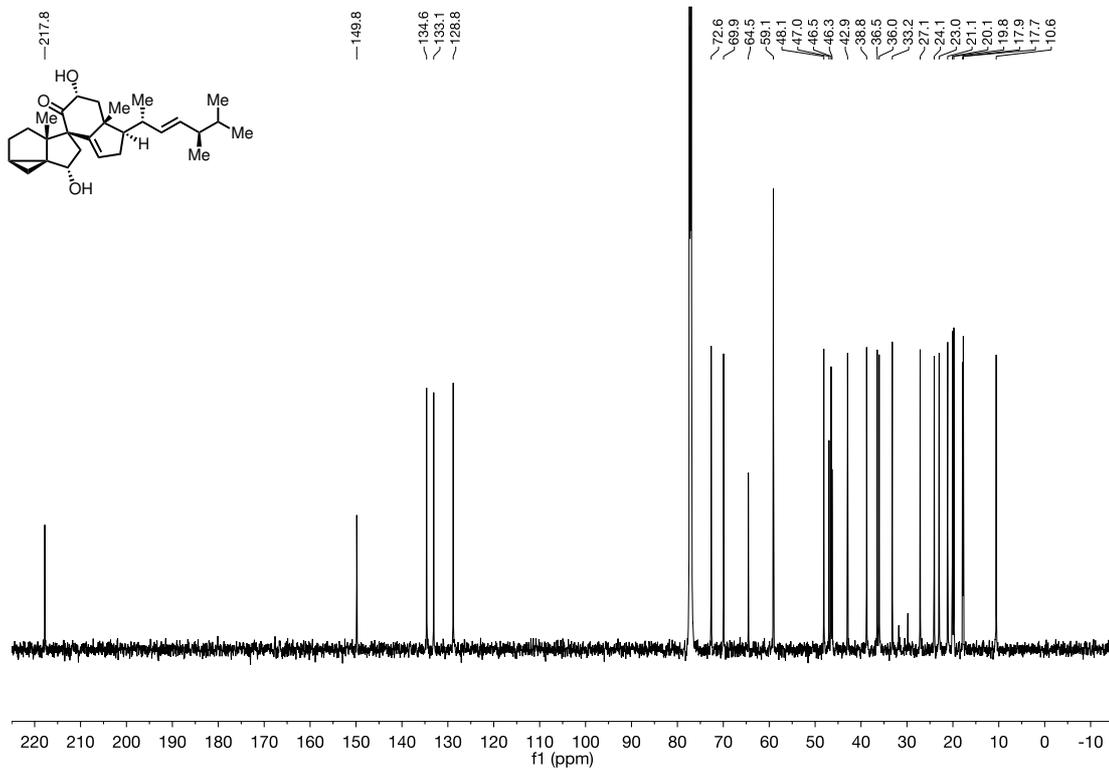
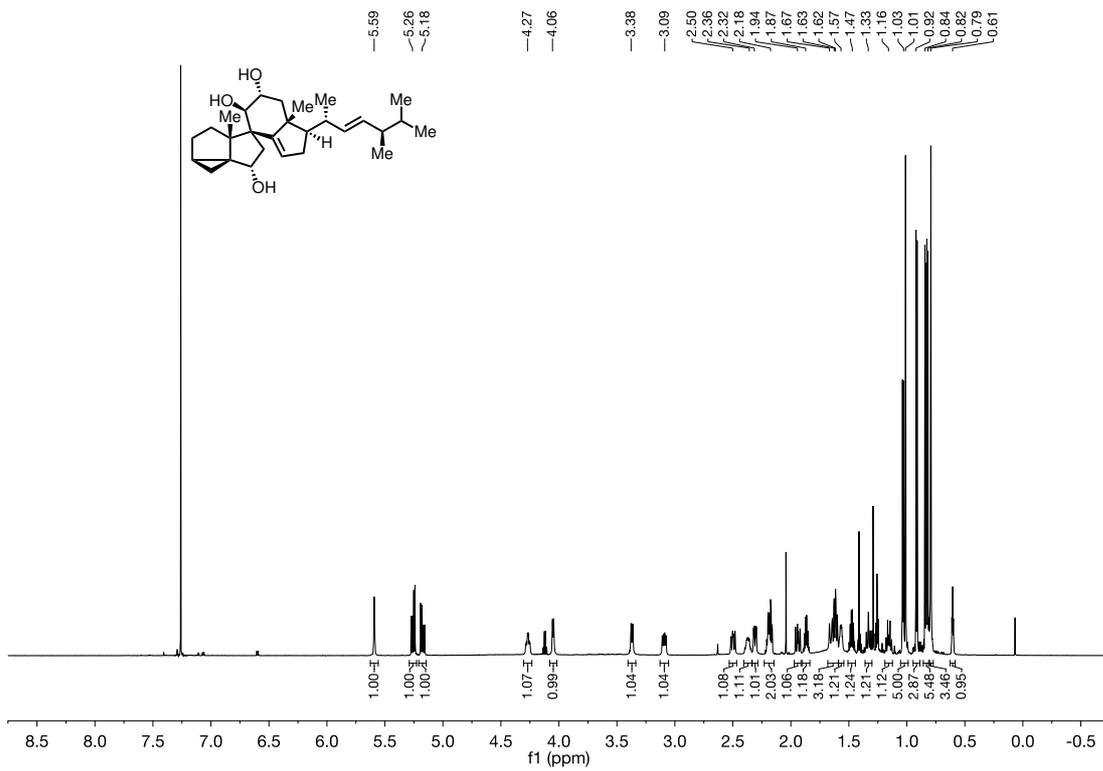
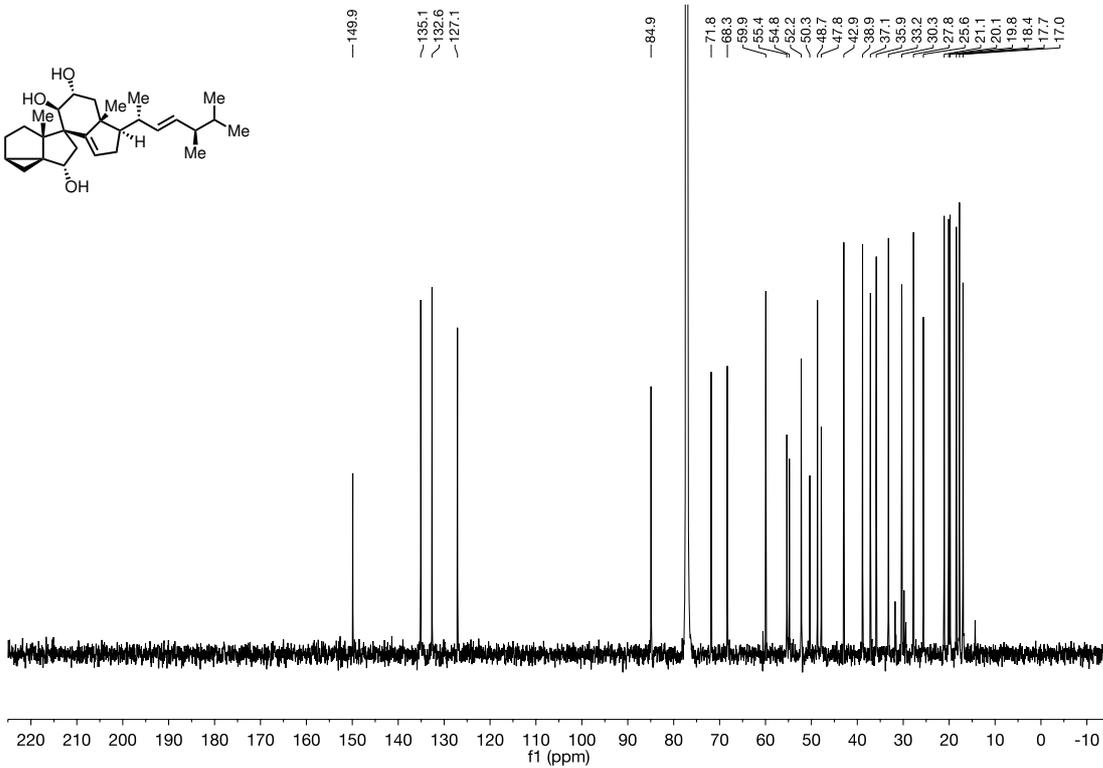
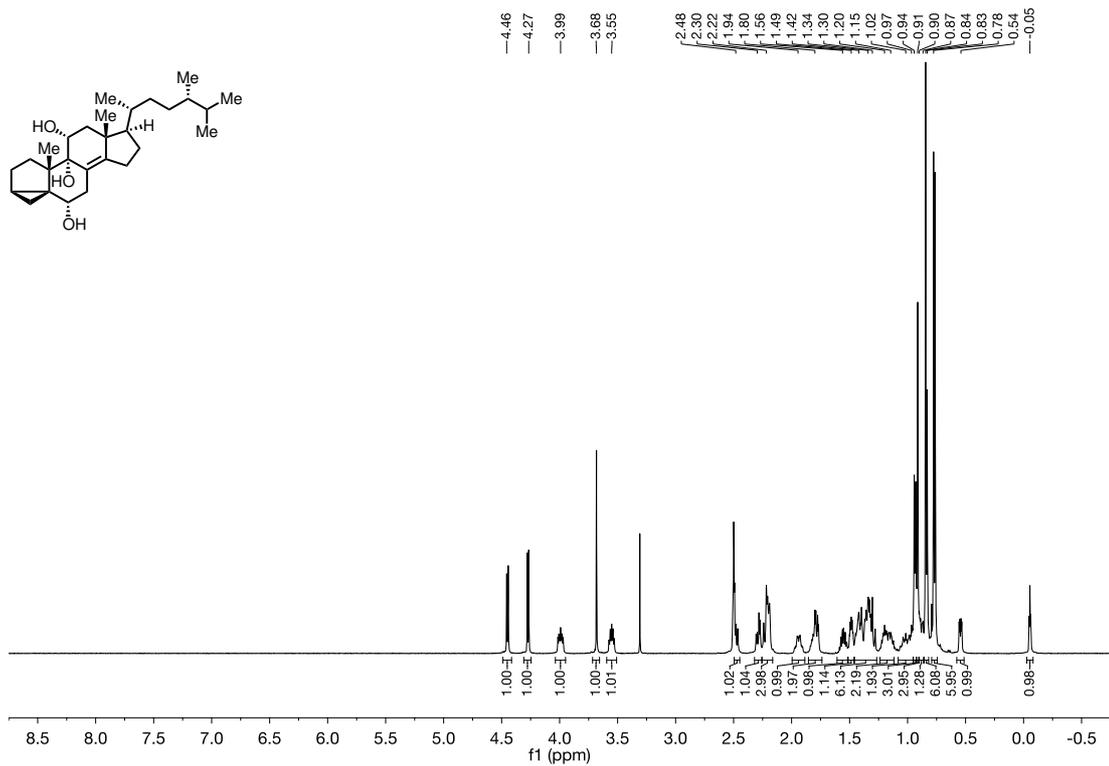
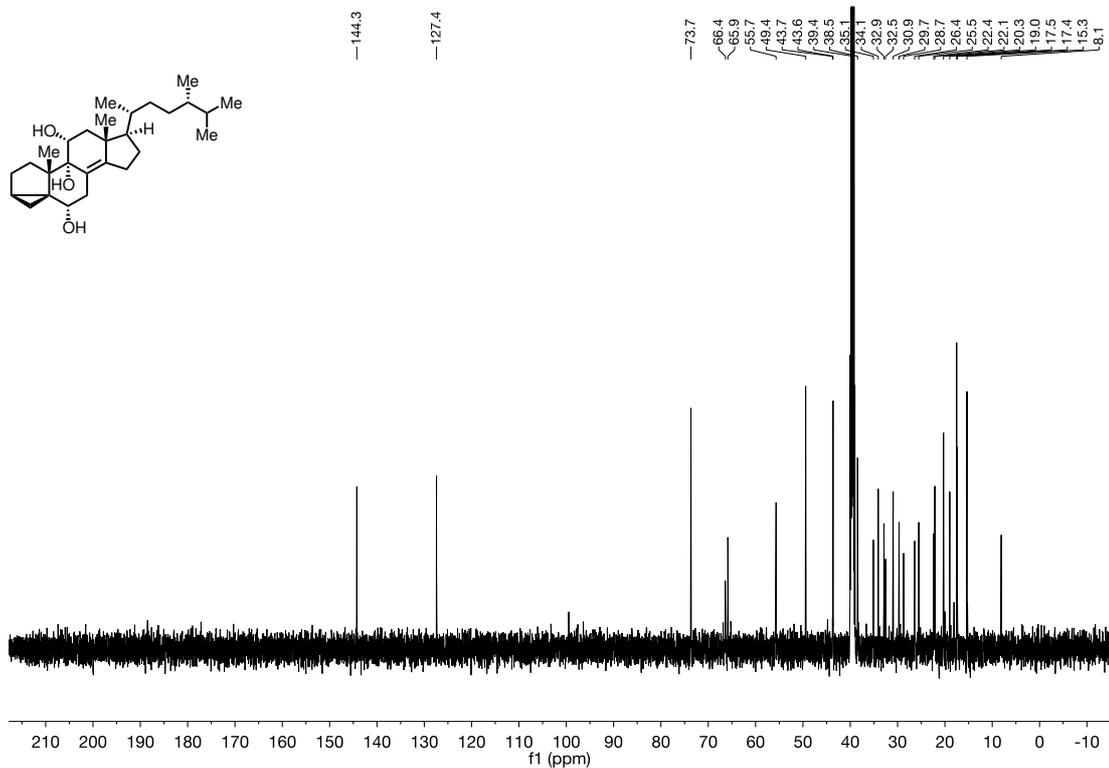
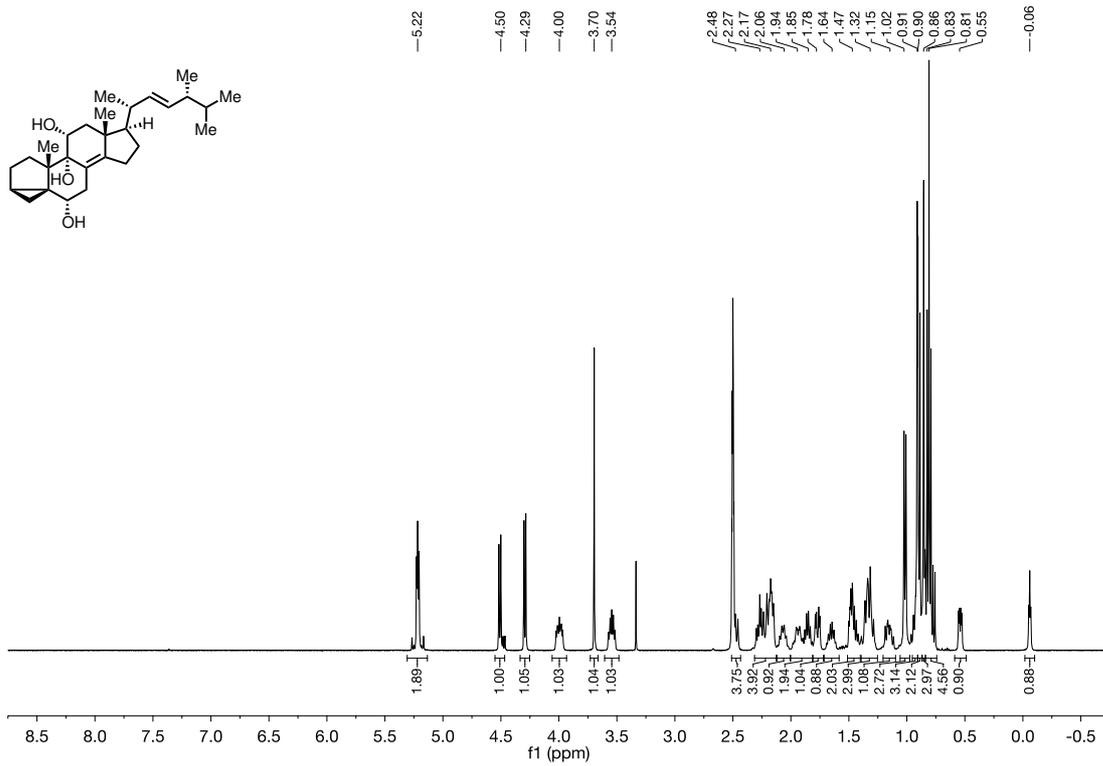
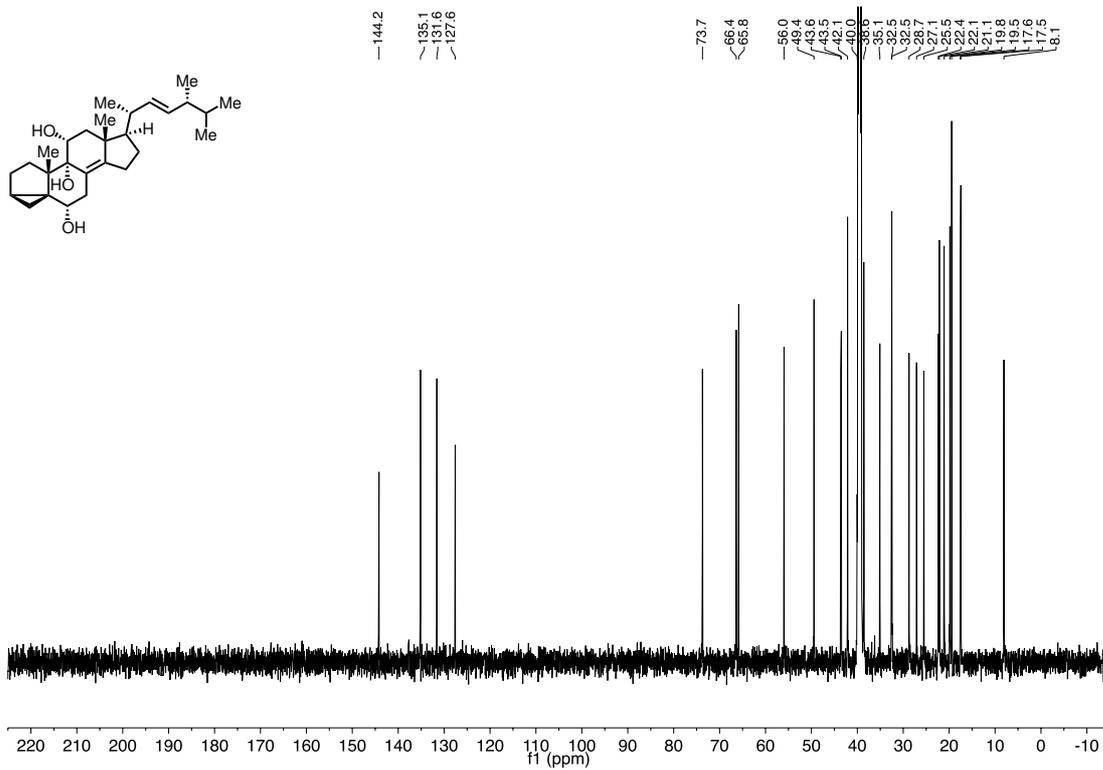


Abbildung 67. ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃) von Verbindung 125.

Abbildung 68. ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) von Verbindung 126.Abbildung 69. ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃) von Verbindung 126.

Abbildung 70. ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) von Verbindung 22,23-Dihydro-122.Abbildung 71. ¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-d₆) von Verbindung 22,23-Dihydro-122.

Abbildung 72. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) von Verbindung 122.Abbildung 73. $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, DMSO-d_6) von Verbindung 122.

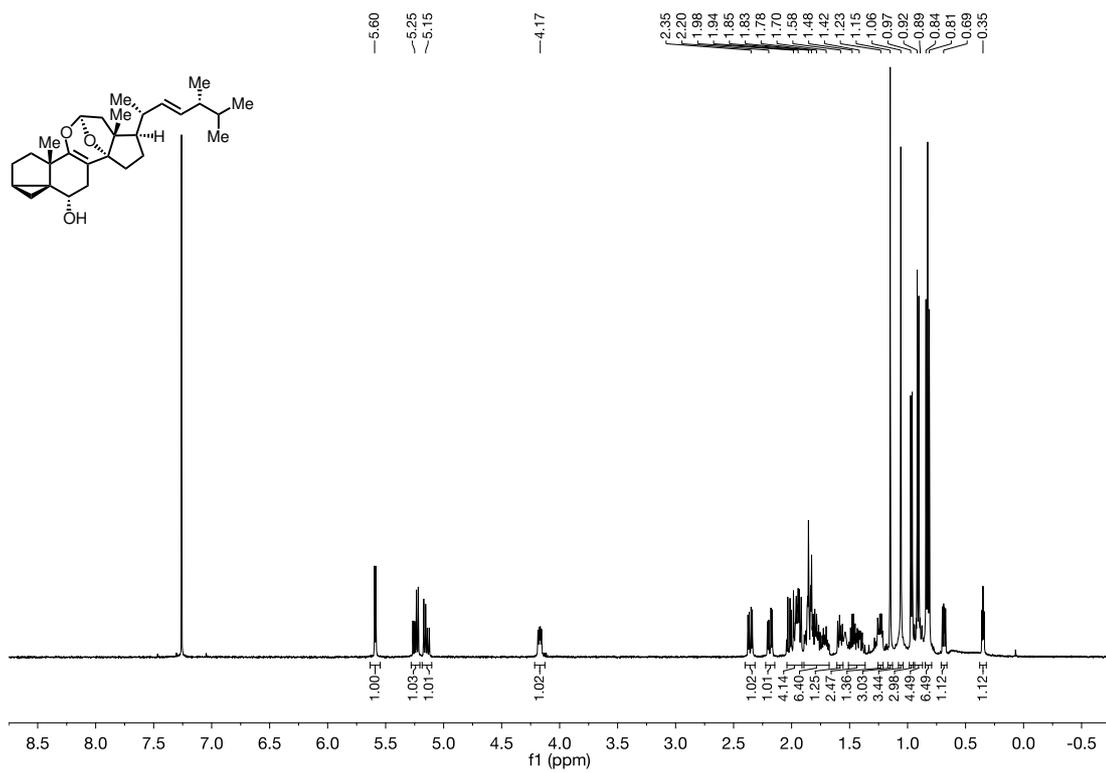


Abbildung 74. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) von Verbindung 128.

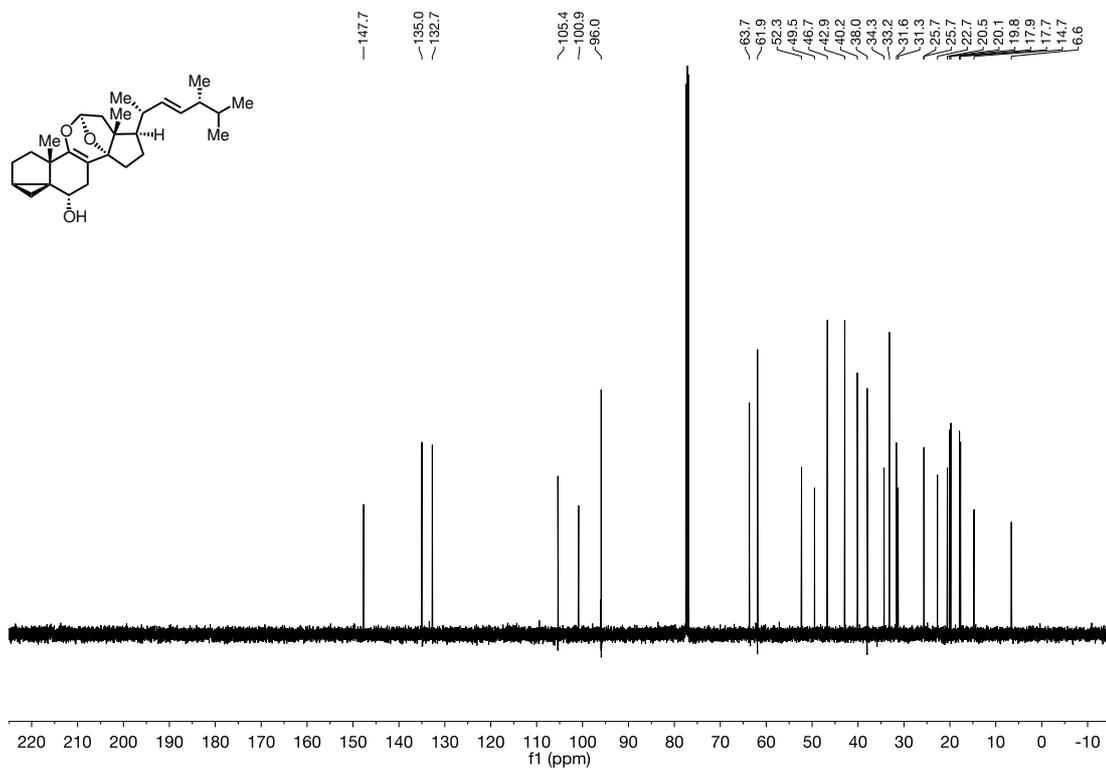


Abbildung 75. ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) von Verbindung 128.

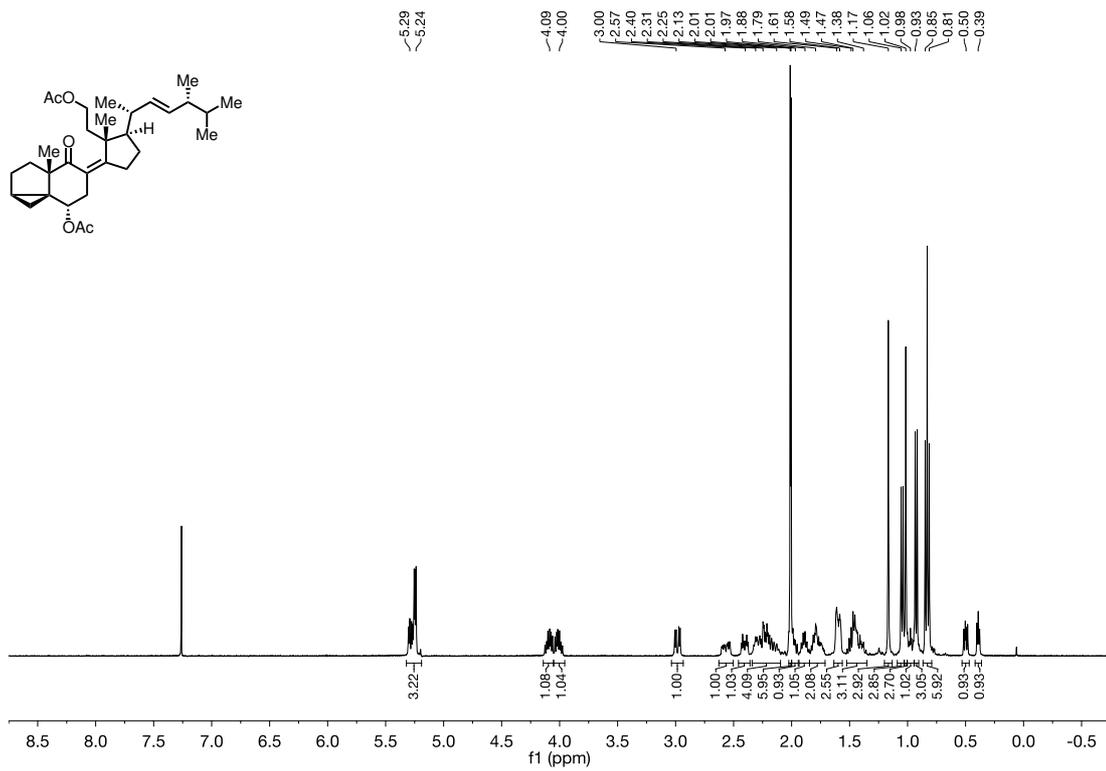


Abbildung 78. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von Verbindung 130.

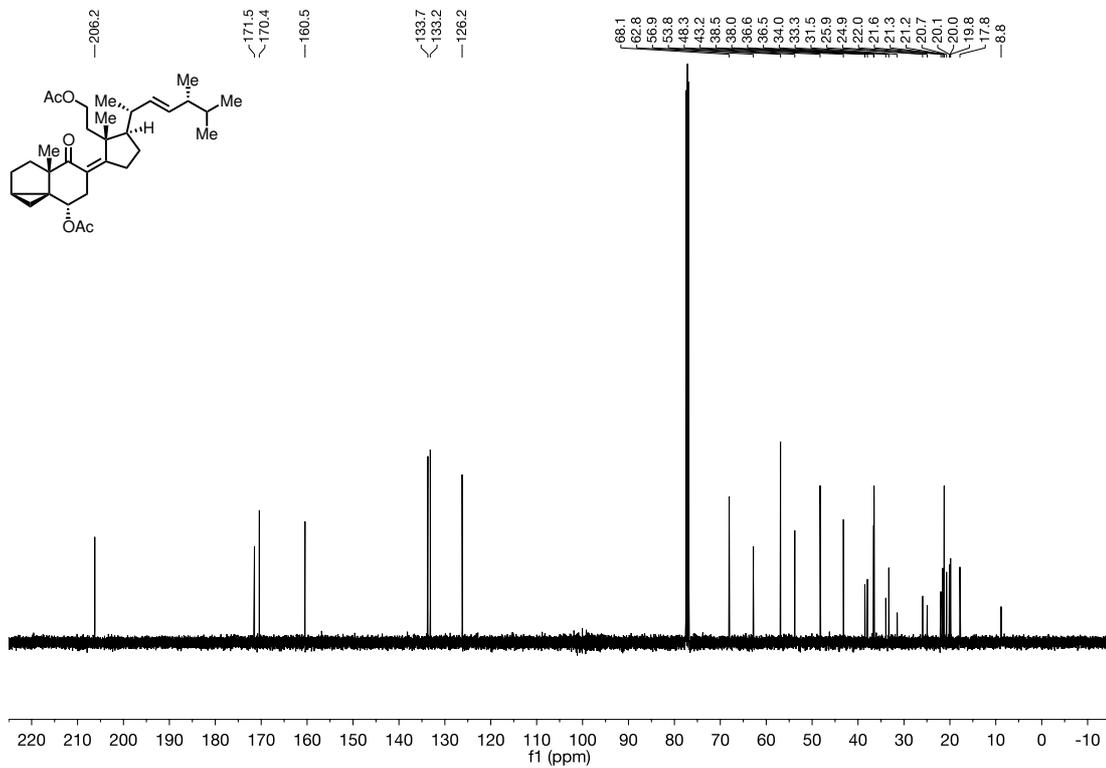
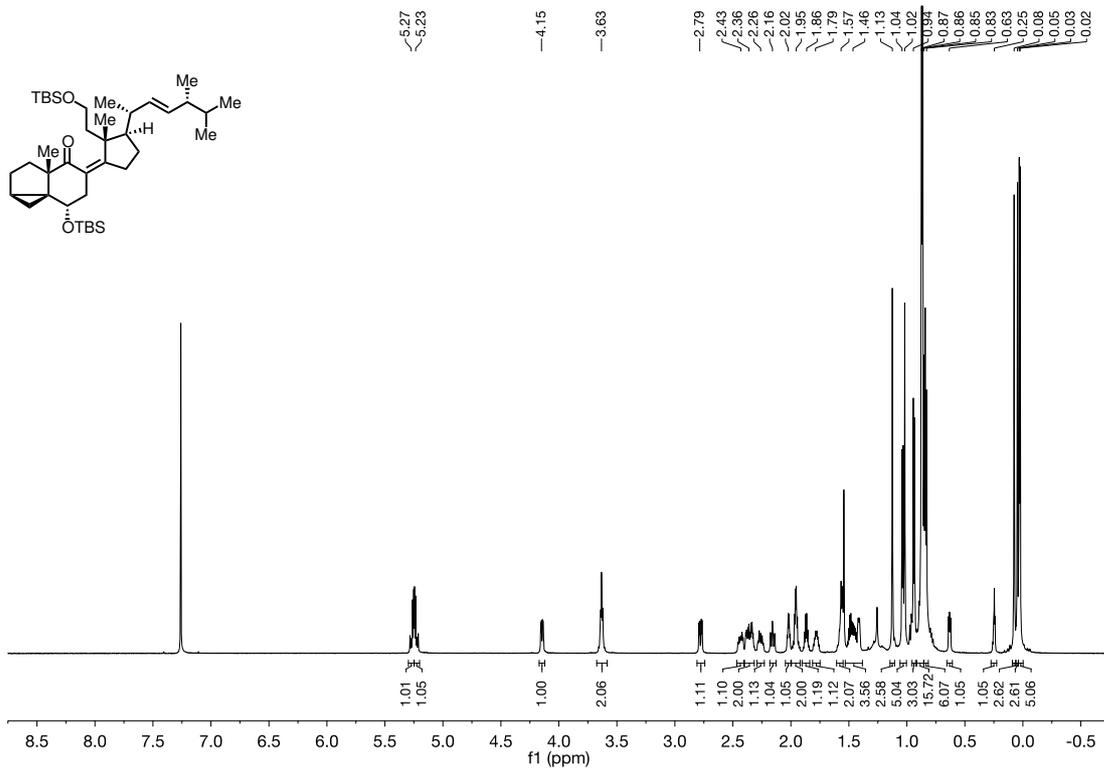
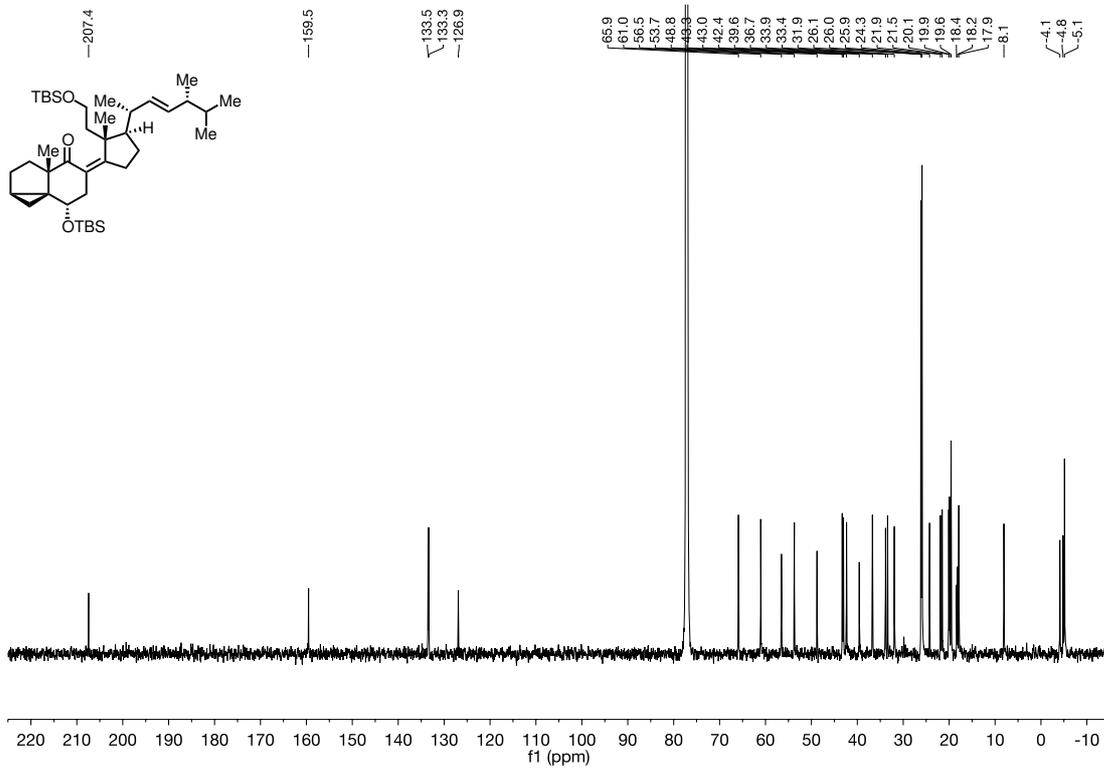
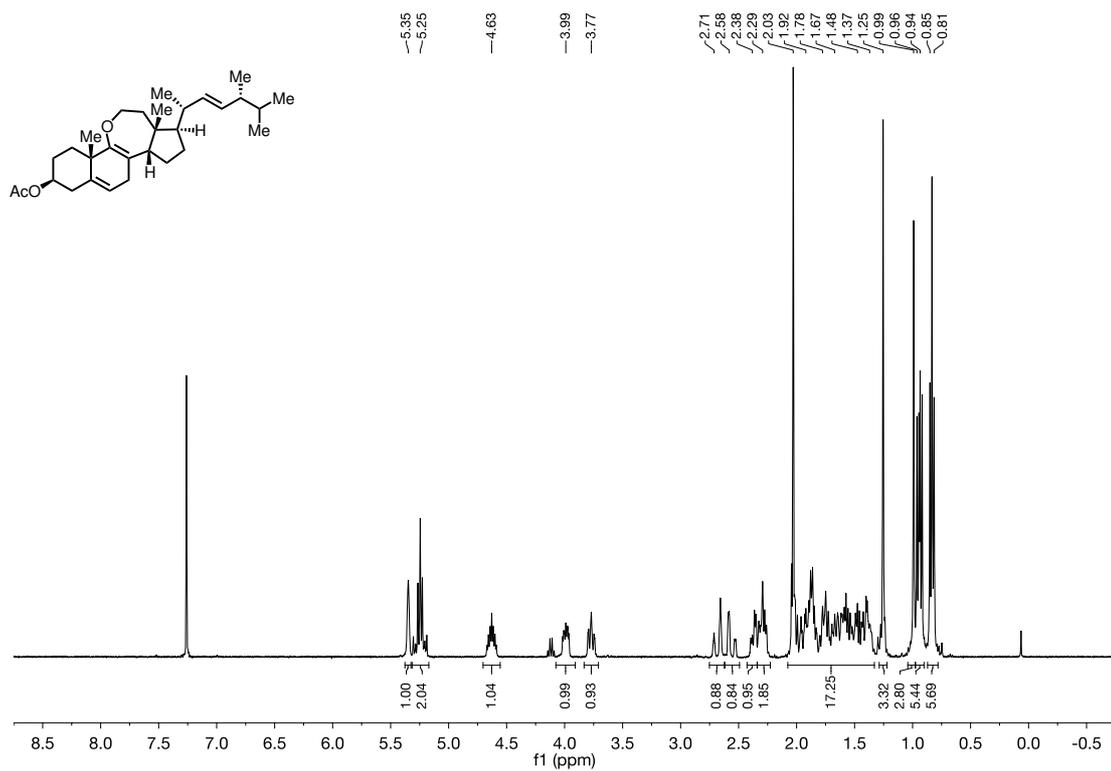
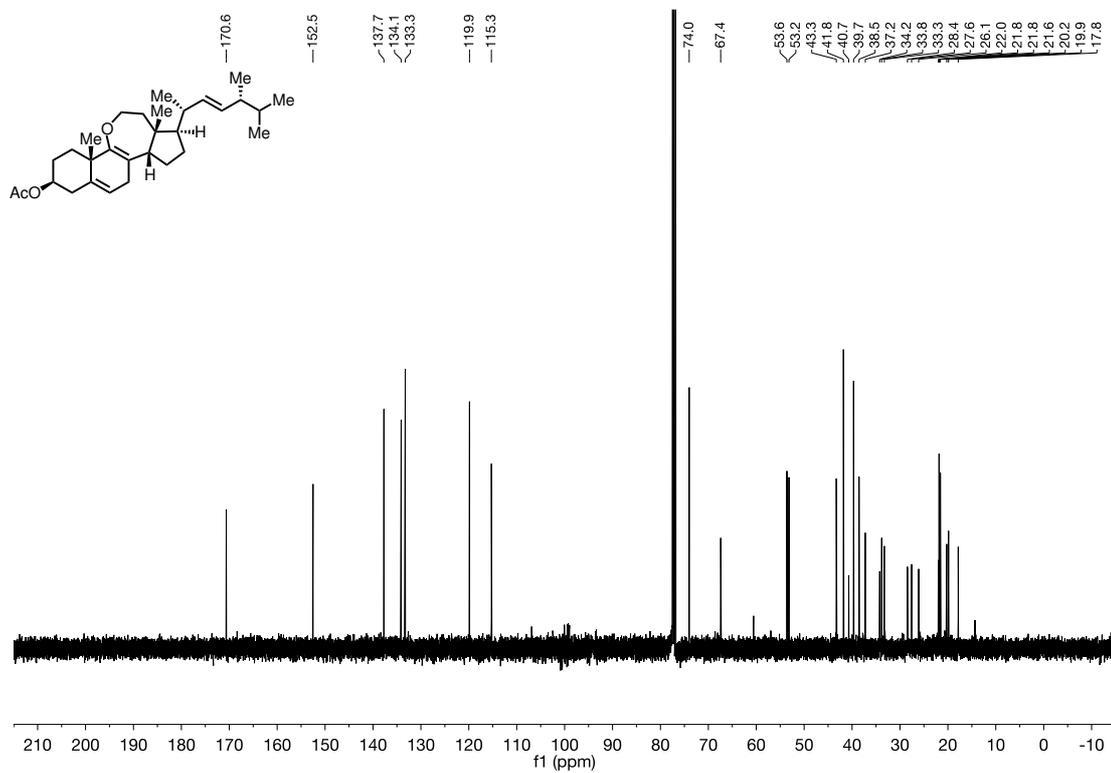
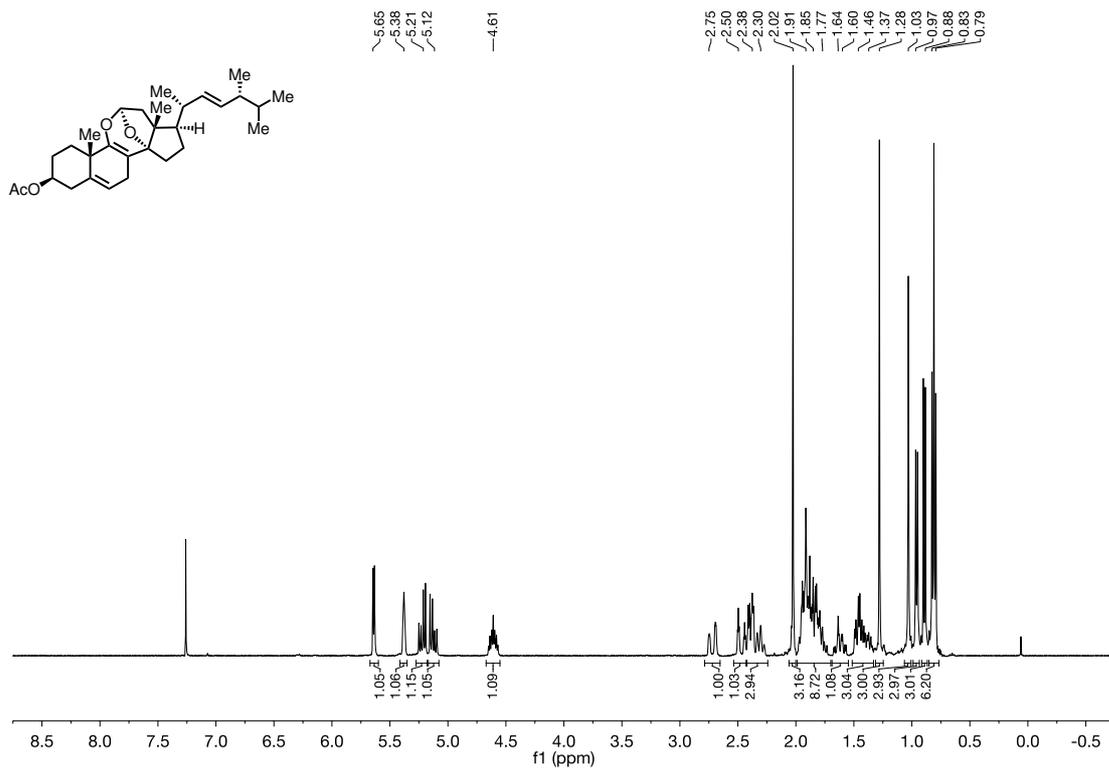
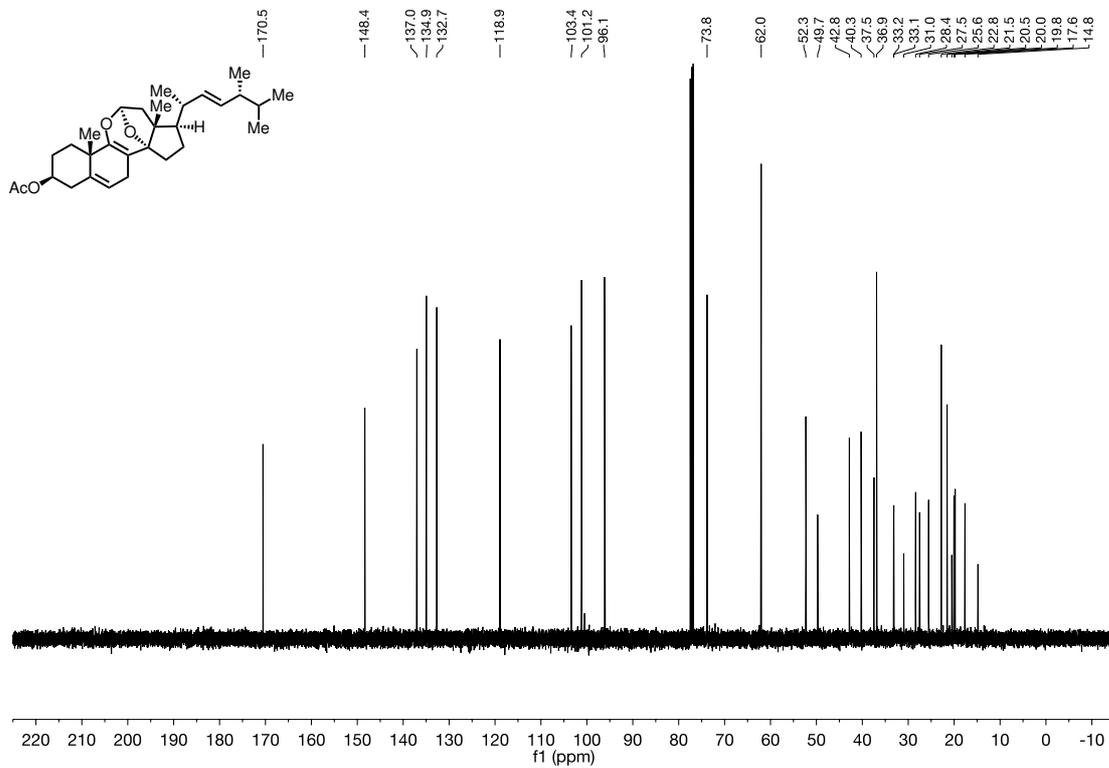
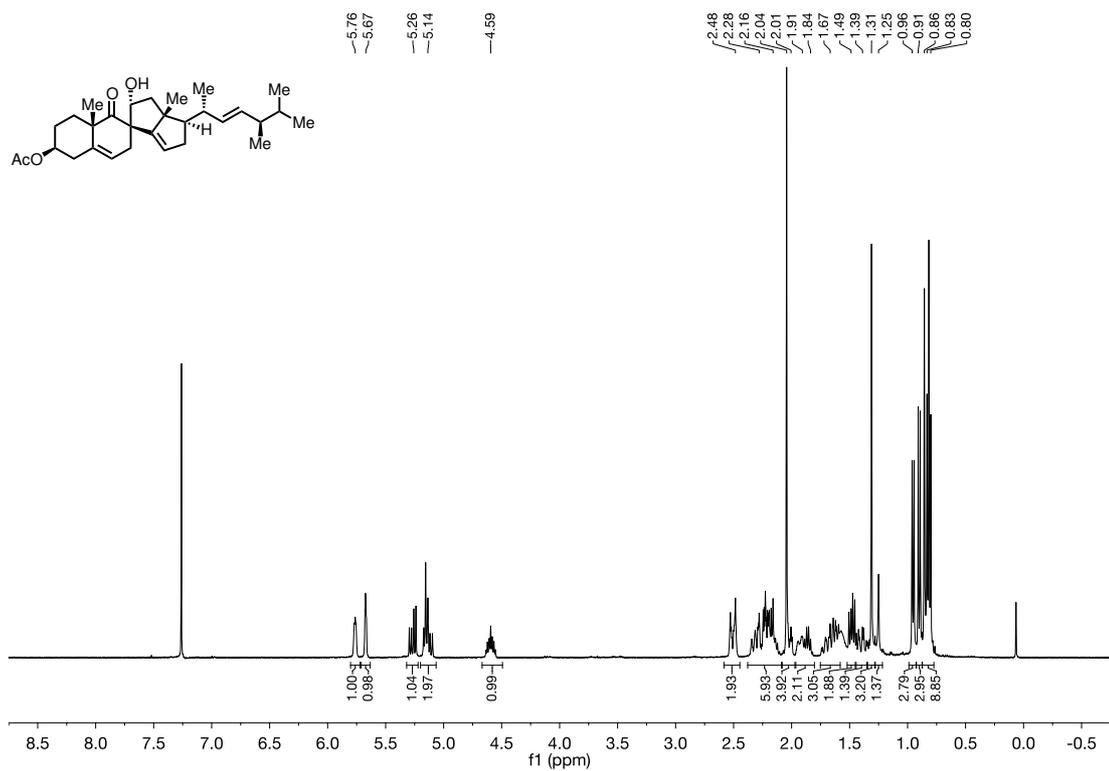
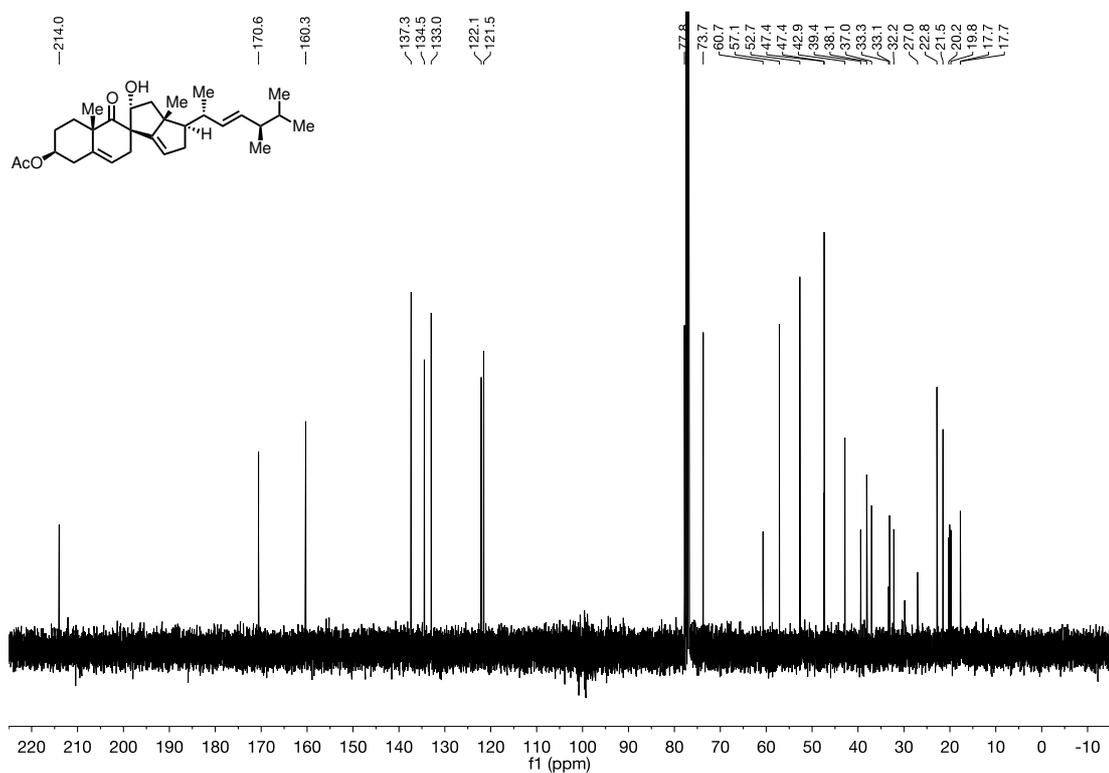


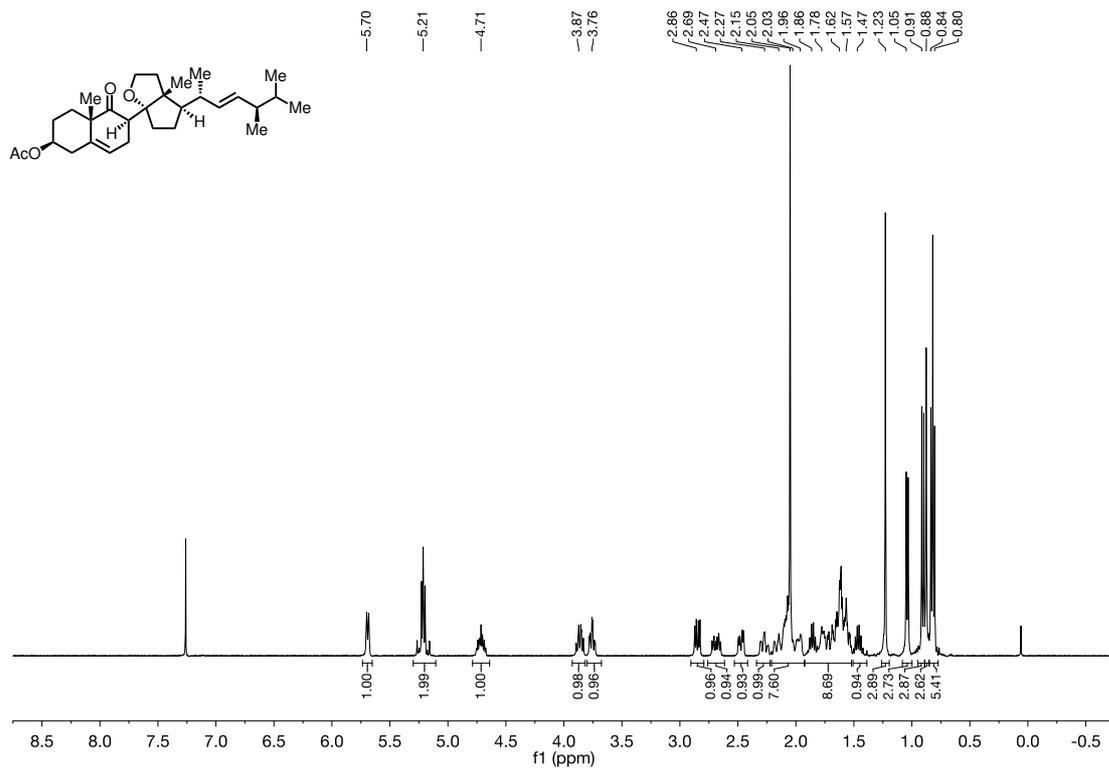
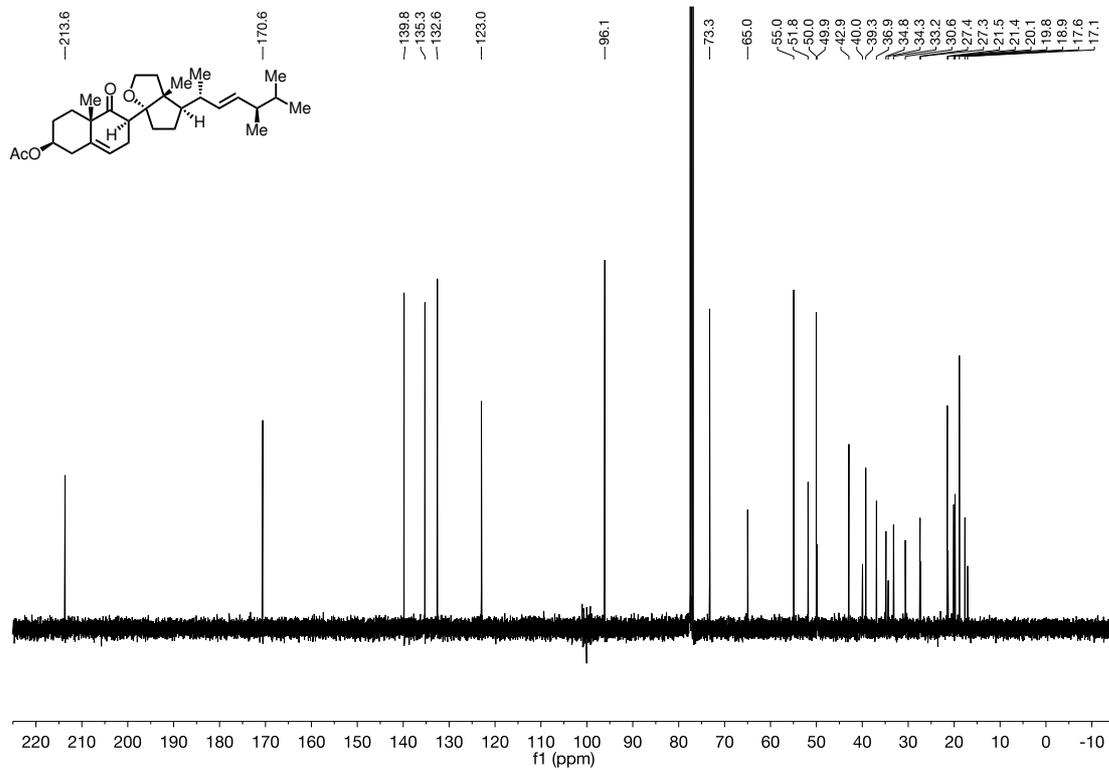
Abbildung 79. ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von Verbindung 130.

Abbildung 80. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) von Verbindung 131.Abbildung 81. $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) von Verbindung 131.

Abbildung 82. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von Verbindung 14-*epi*-112.Abbildung 83. ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von Verbindung 14-*epi*-112.

Abbildung 84. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von Verbindung 133.Abbildung 85. ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von Verbindung 133.

Abbildung 86. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von Verbindung 134.Abbildung 87. ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von Verbindung 134.

Abbildung 88. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von Verbindung 136.Abbildung 89. ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von Verbindung 136.

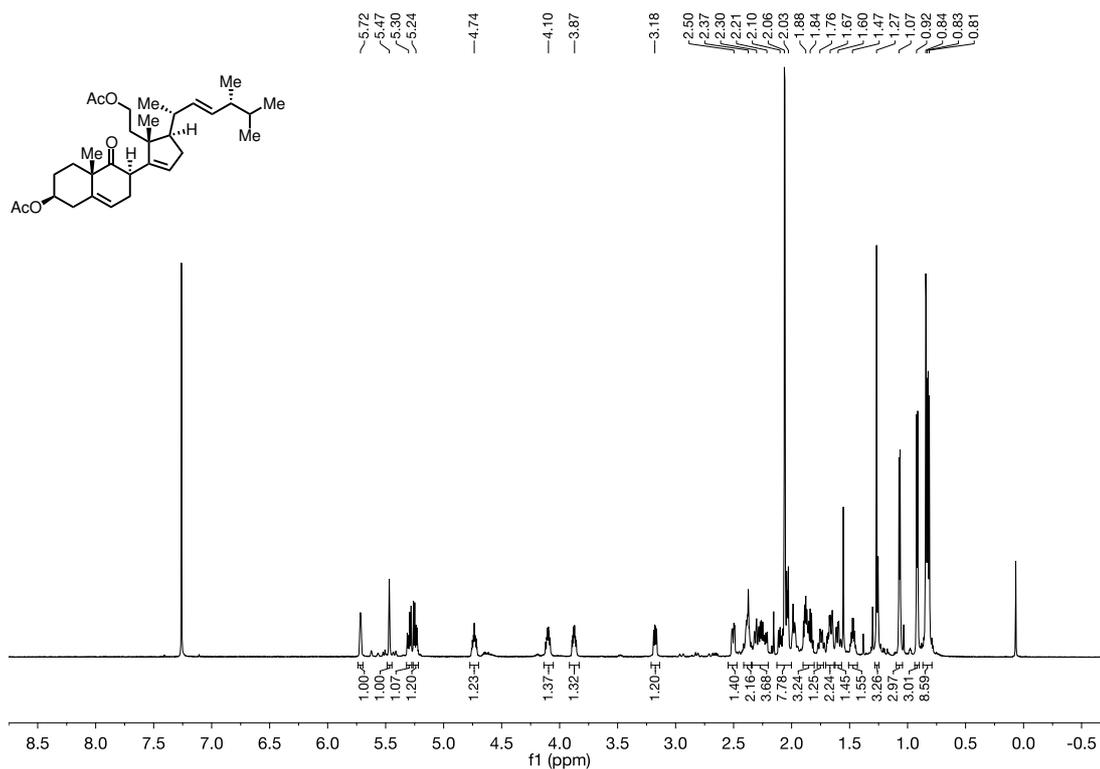


Abbildung 90. ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) von Verbindung 137.

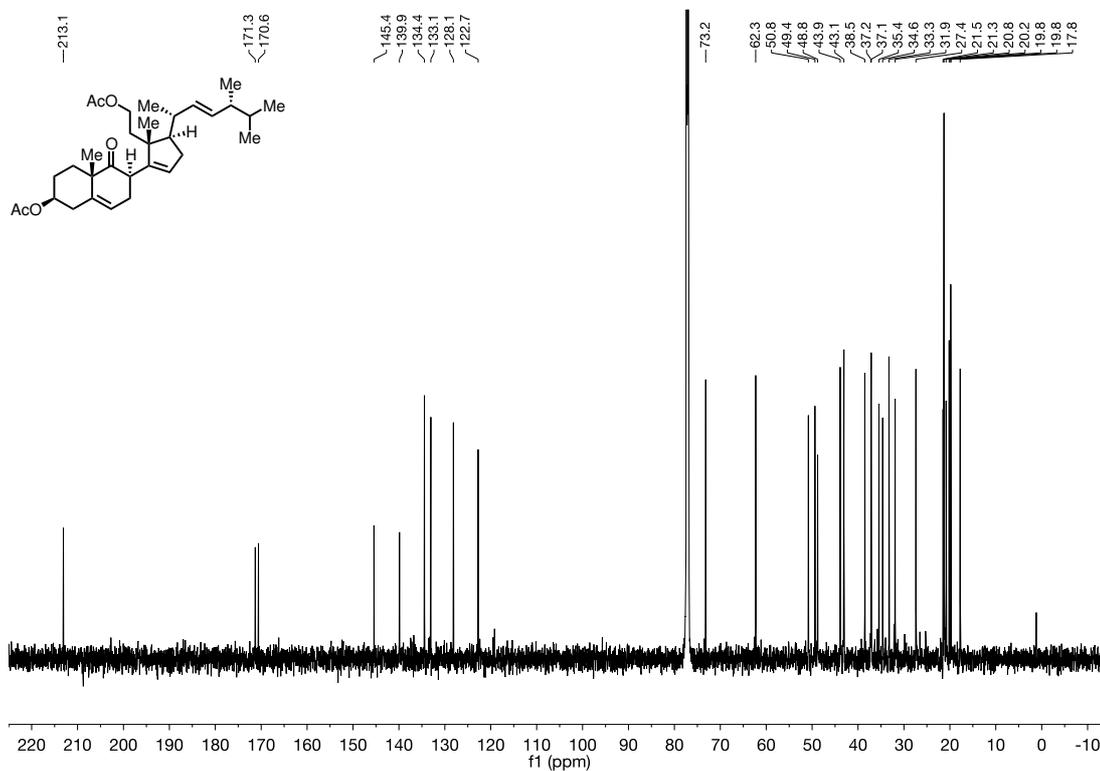
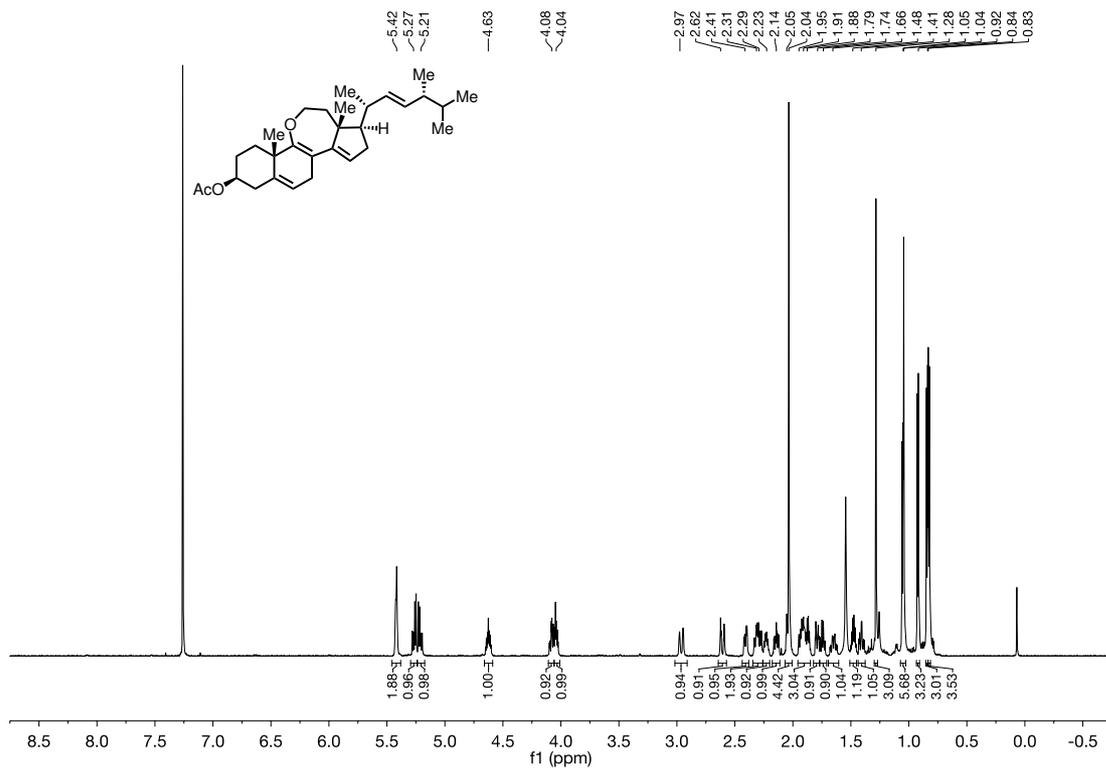
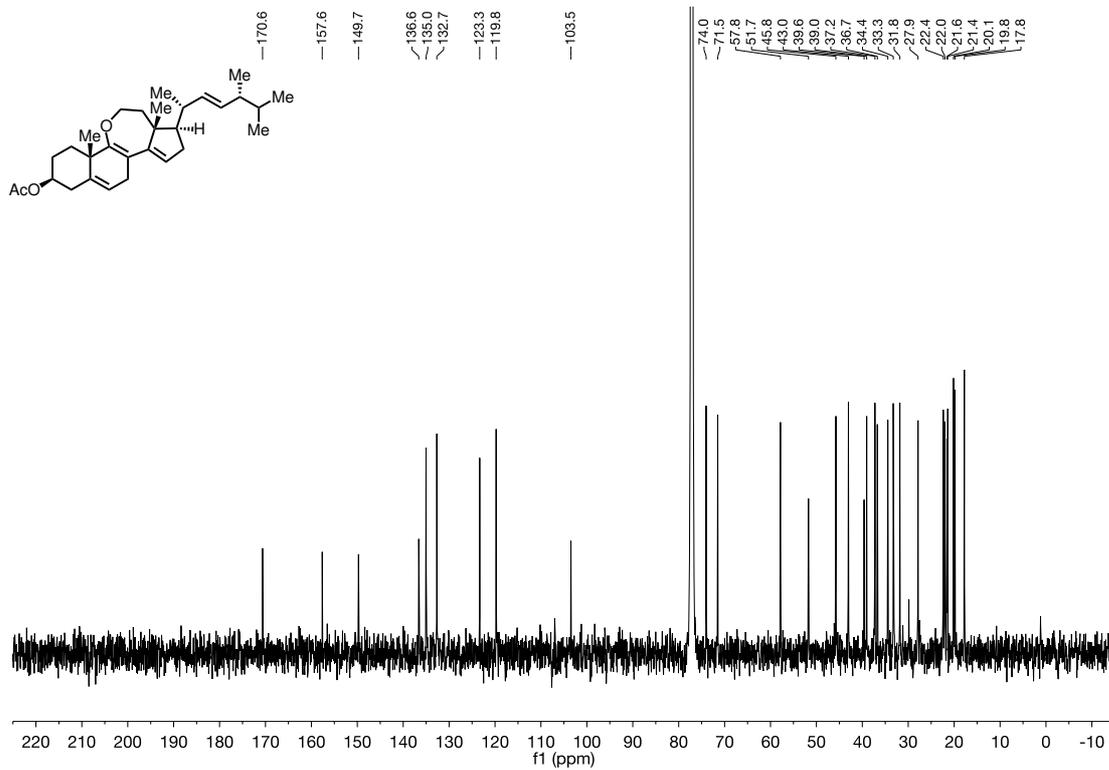


Abbildung 91. ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃) von Verbindung 137.

Abbildung 92. ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) von Verbindung 138.Abbildung 93. ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃) von Verbindung 138.

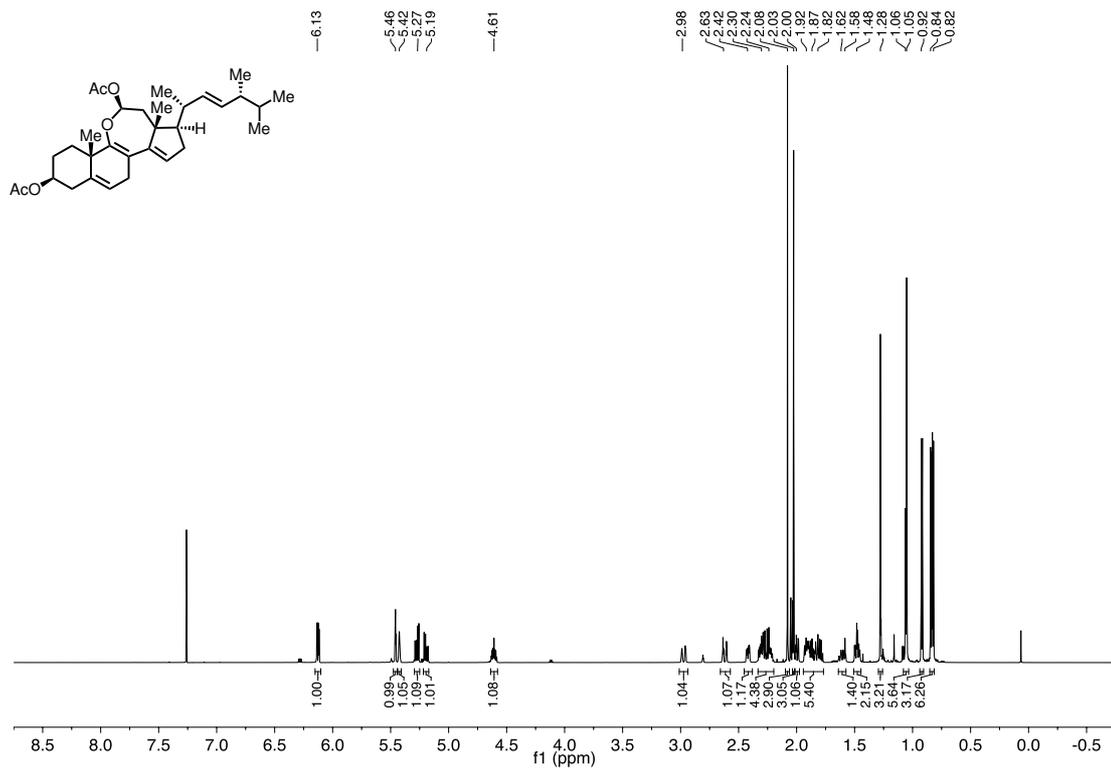


Abbildung 94. ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) von Verbindung 139 (d.r. 7:1).

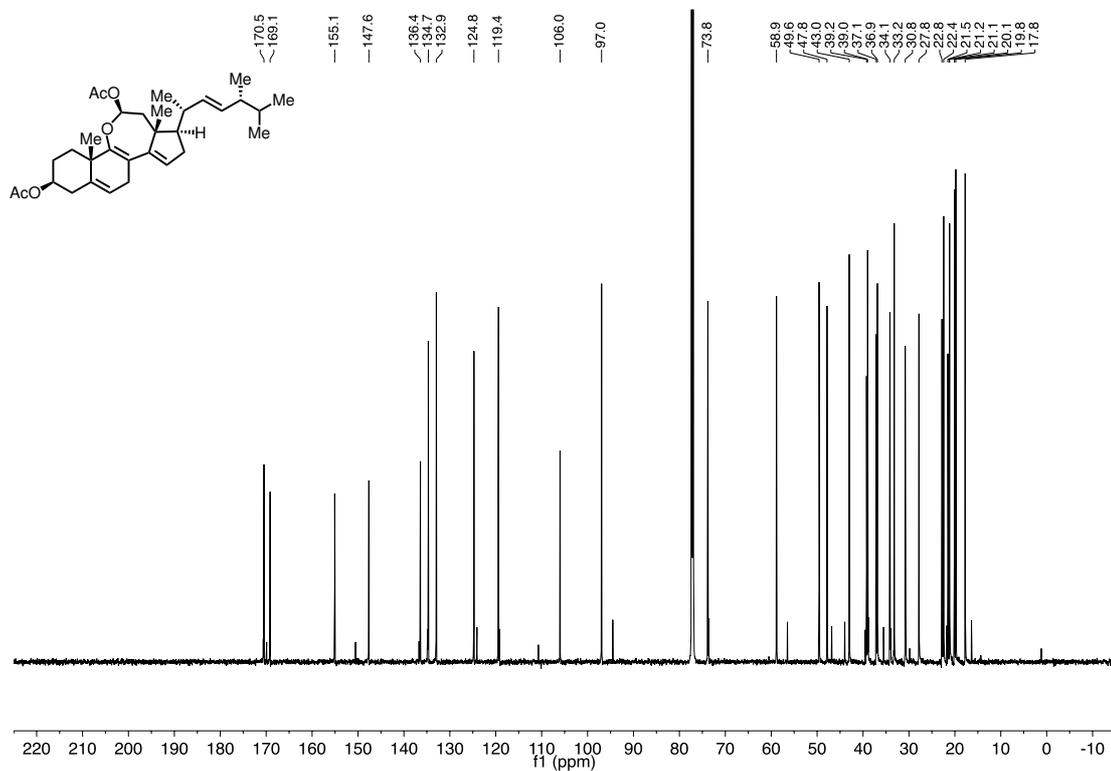
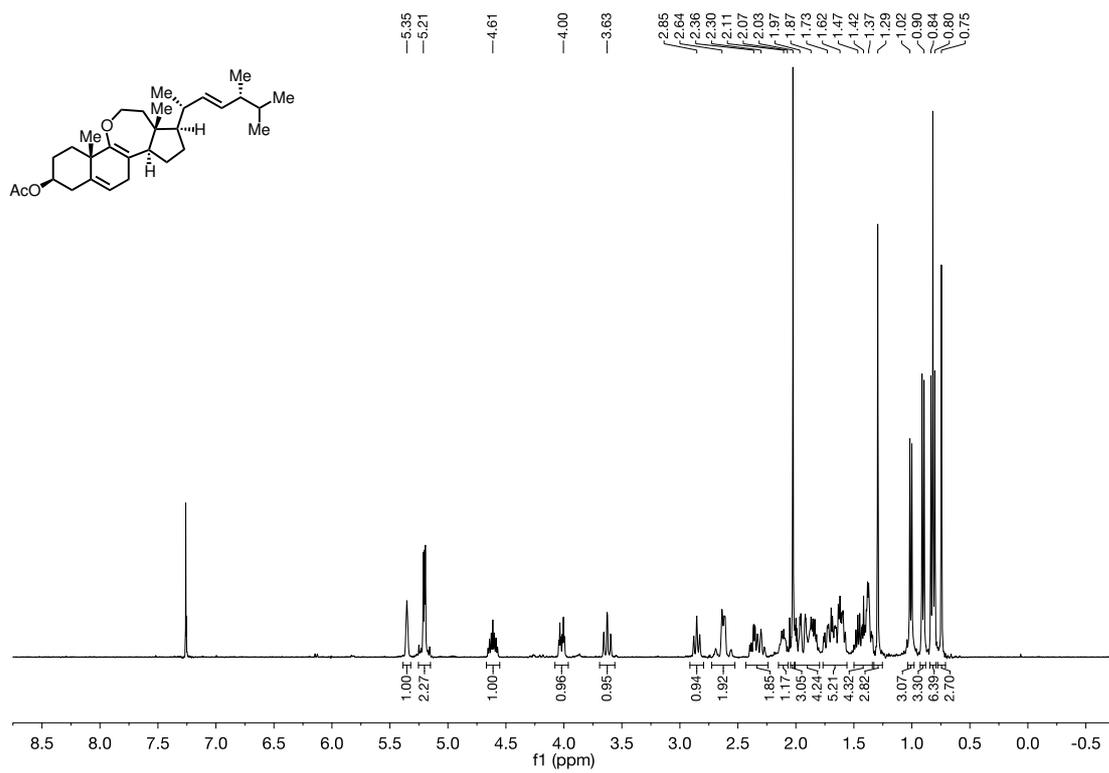
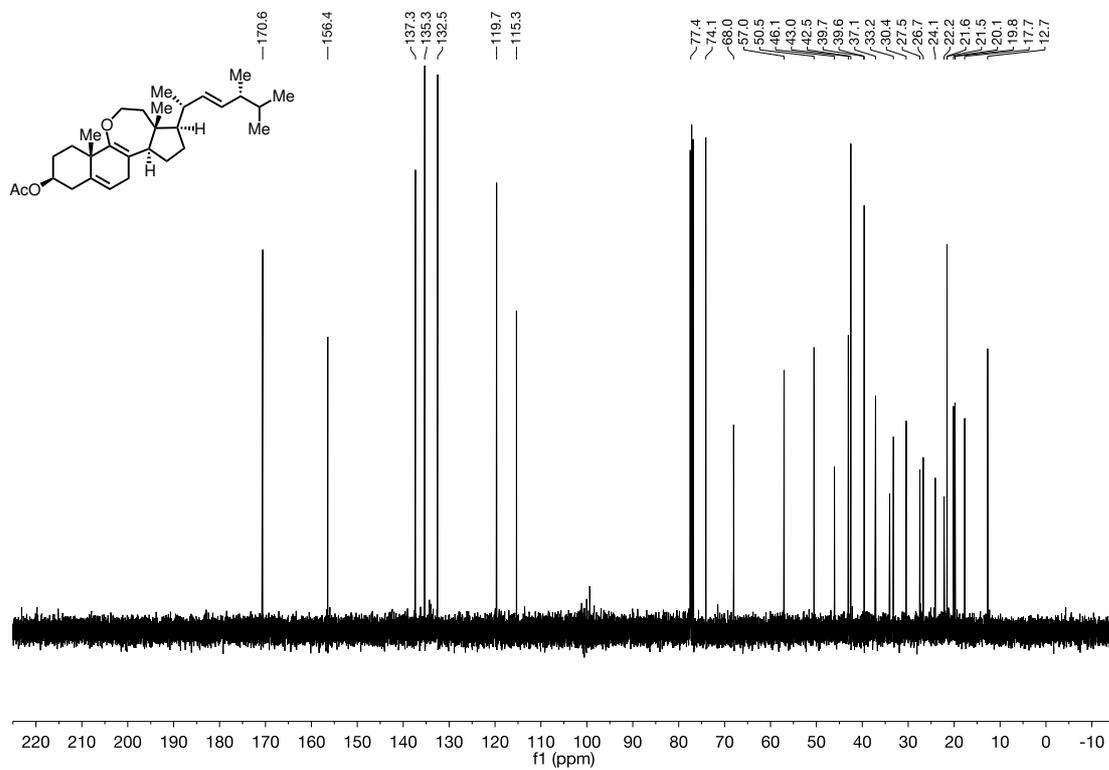
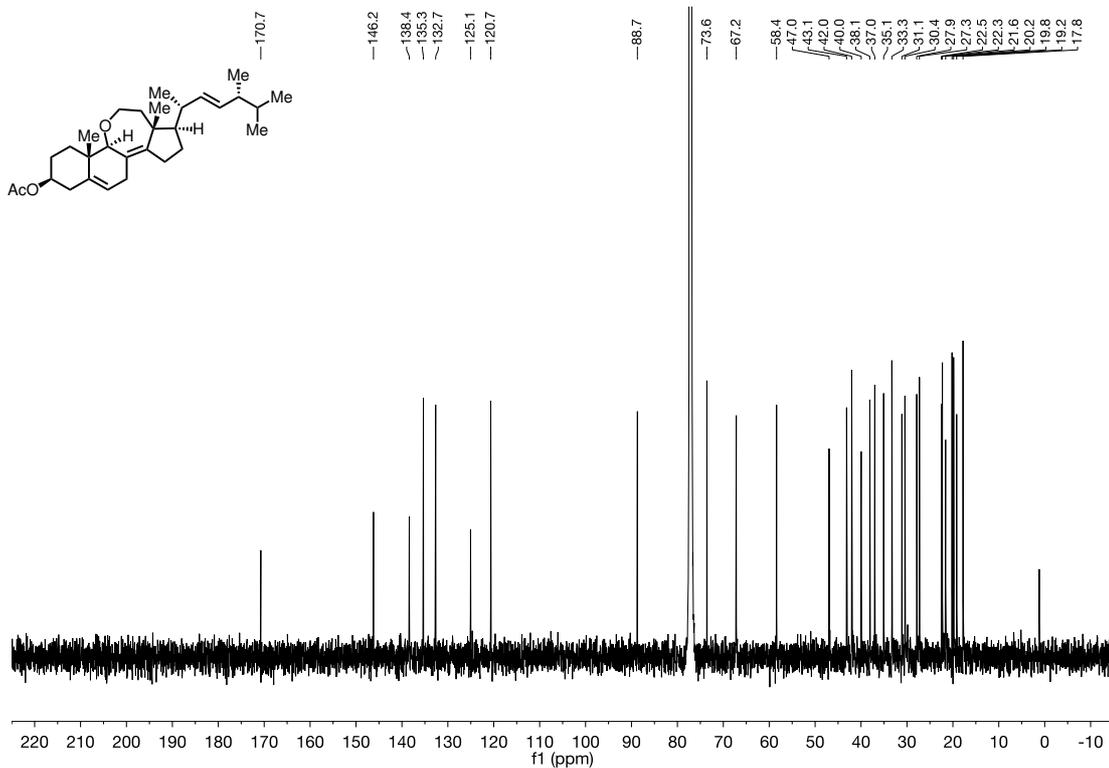
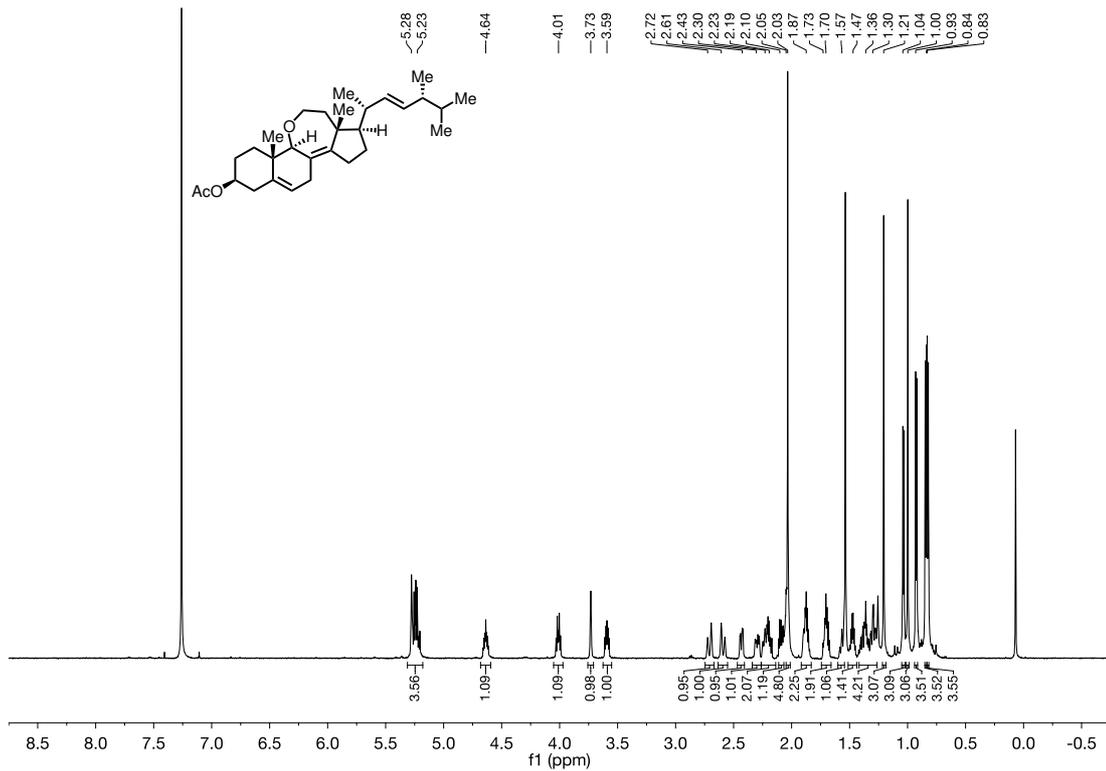
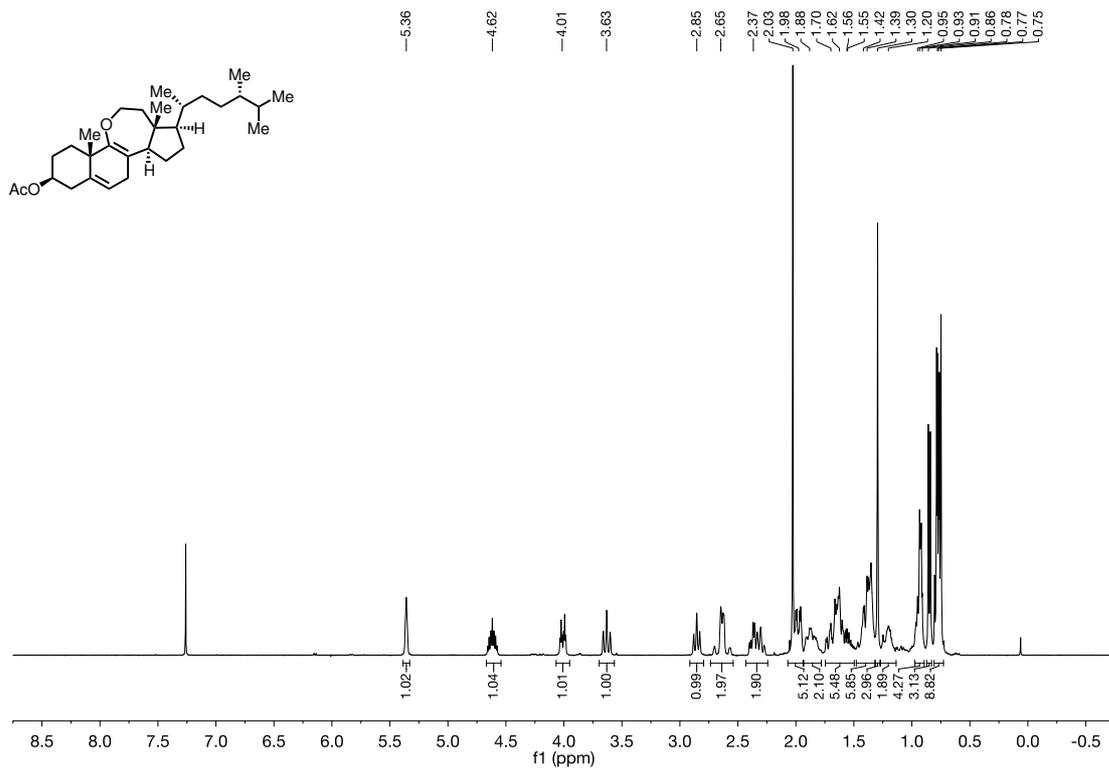
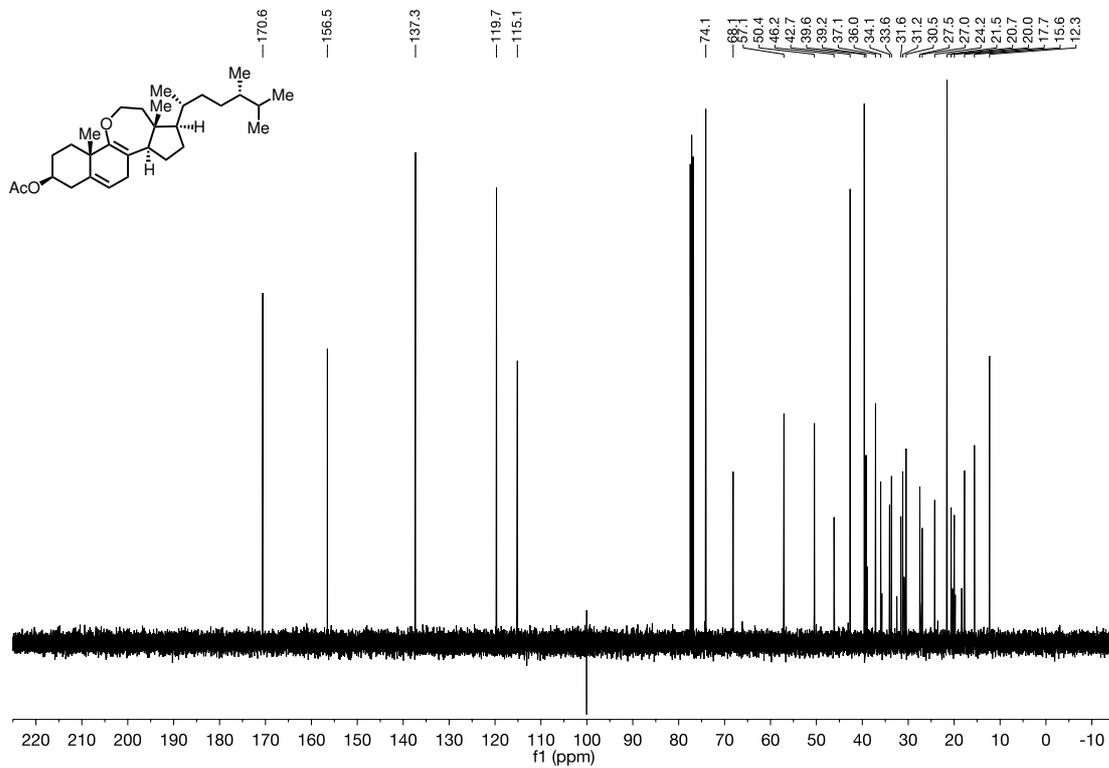


Abbildung 95. ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃) von Verbindung 139 (d.r. 7:1).

Abbildung 96. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von Verbindung 112.Abbildung 97. $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) von Verbindung 112.



Abbildung 100. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von Verbindung 22,23-Dihydro-112.Abbildung 101. ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von Verbindung 22,23-Dihydro-112.

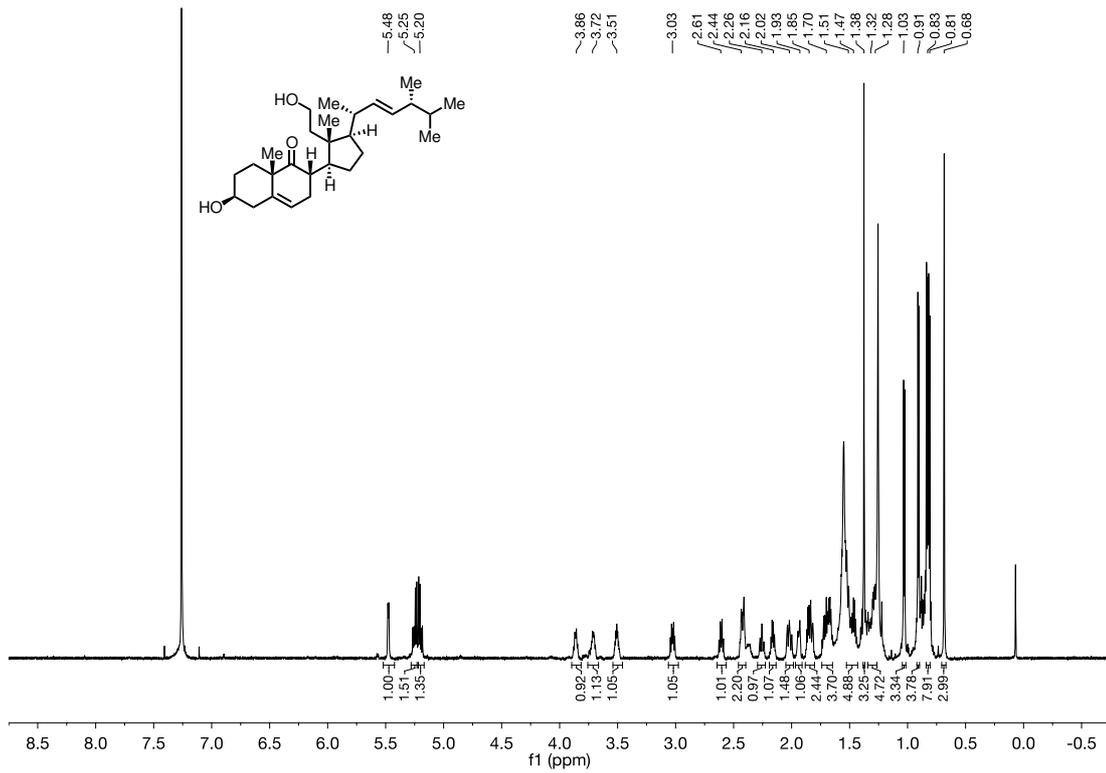


Abbildung 102. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) von Verbindung 113.

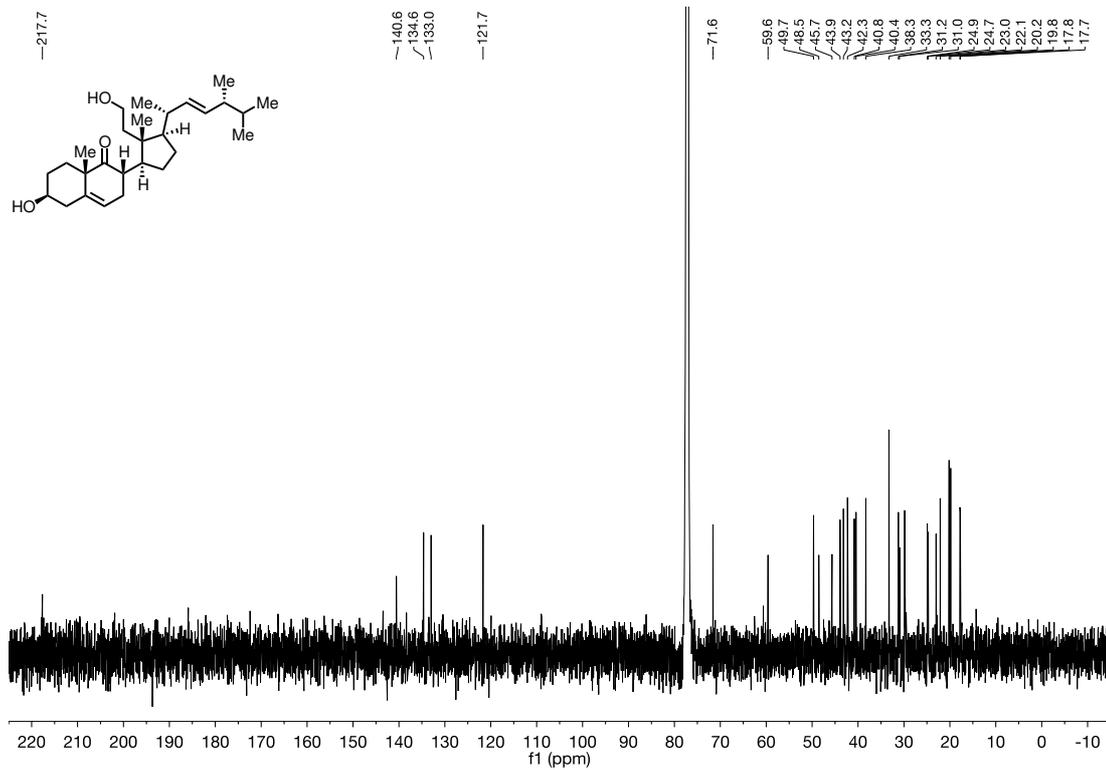
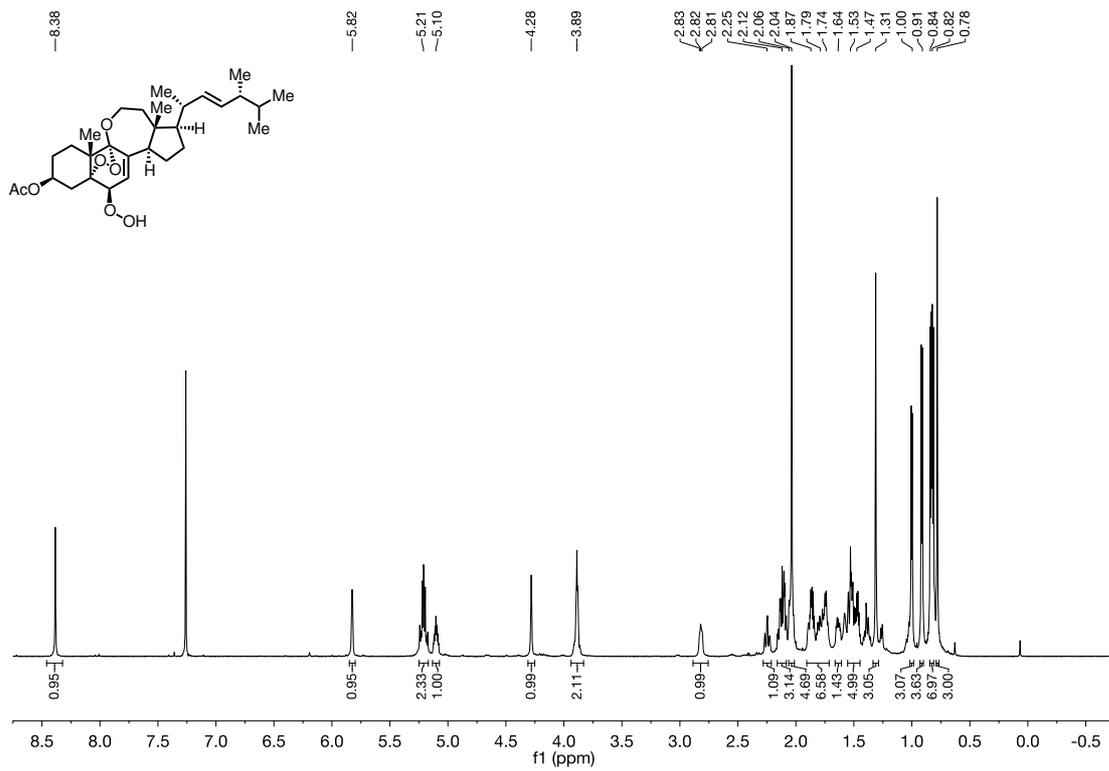
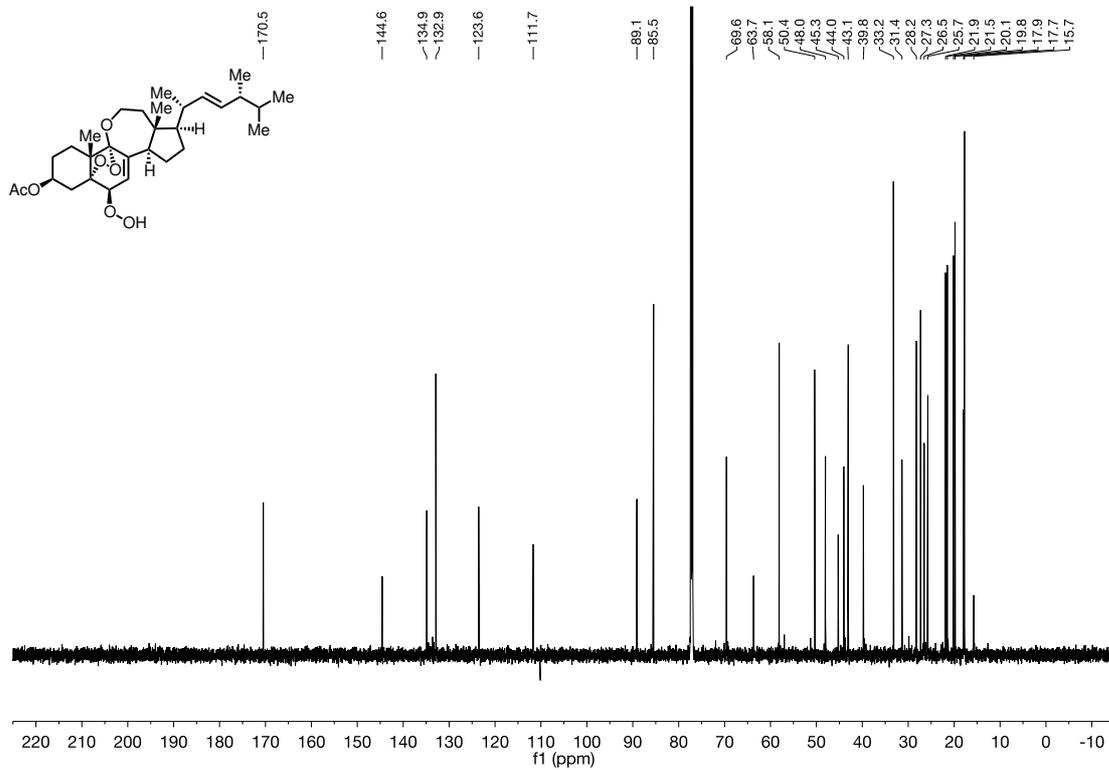


Abbildung 103. $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) von Verbindung 113.

Abbildung 104. ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) von Verbindung 141.Abbildung 105. ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃) von Verbindung 141.

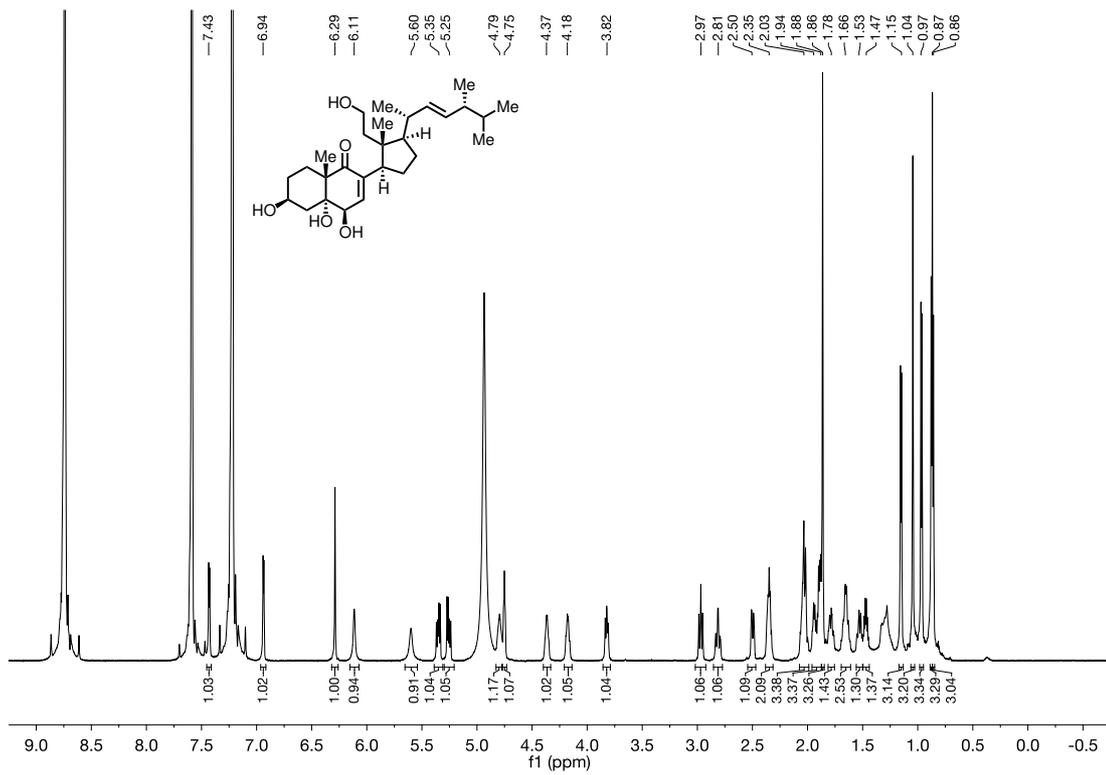


Abbildung 106. ¹H-NMR (700 MHz, Pyridin-d₅) von Verbindung 142.

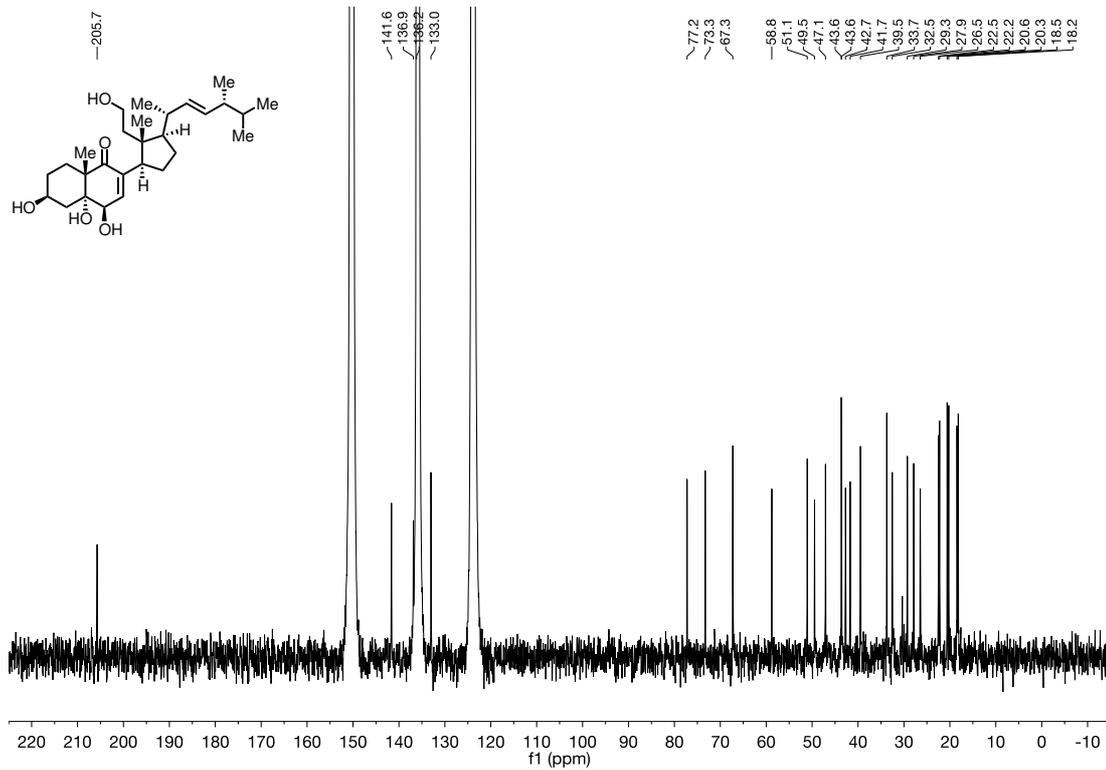
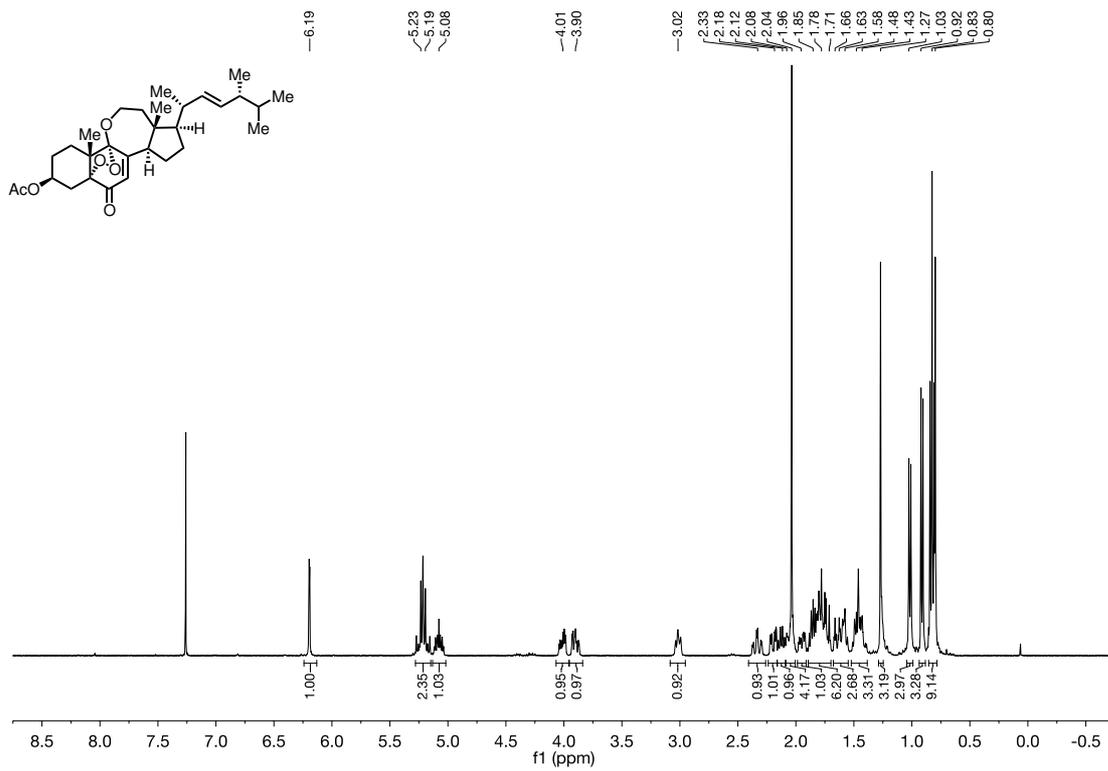
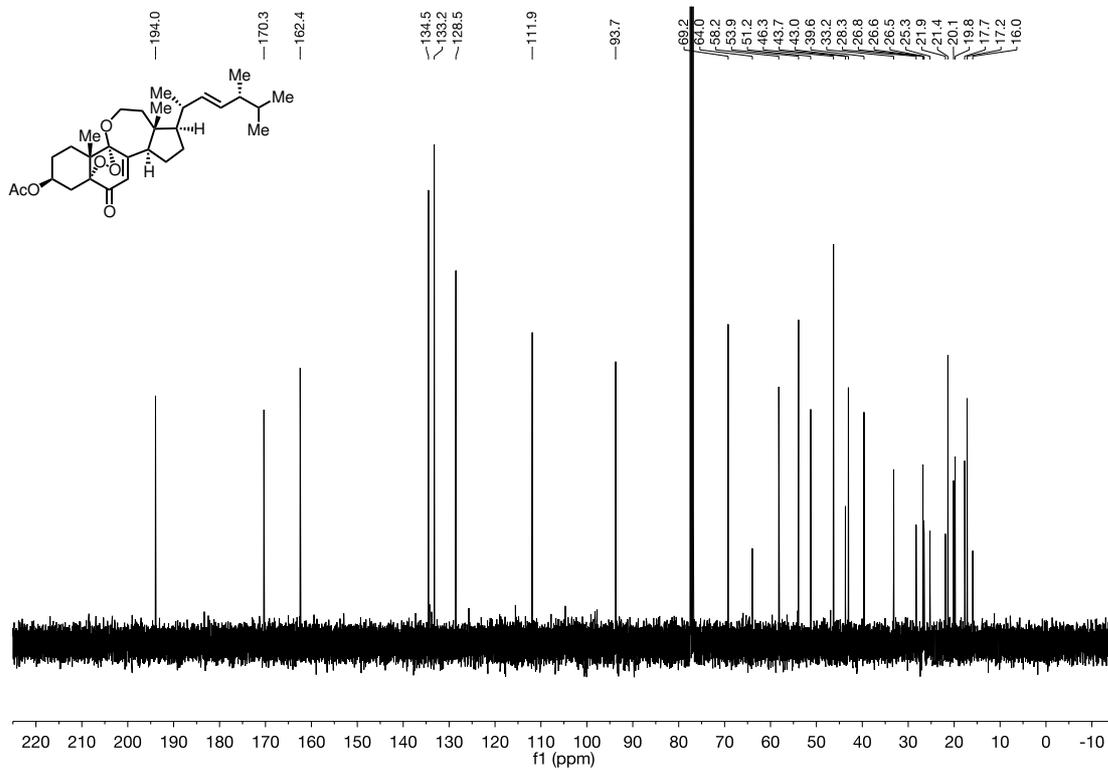
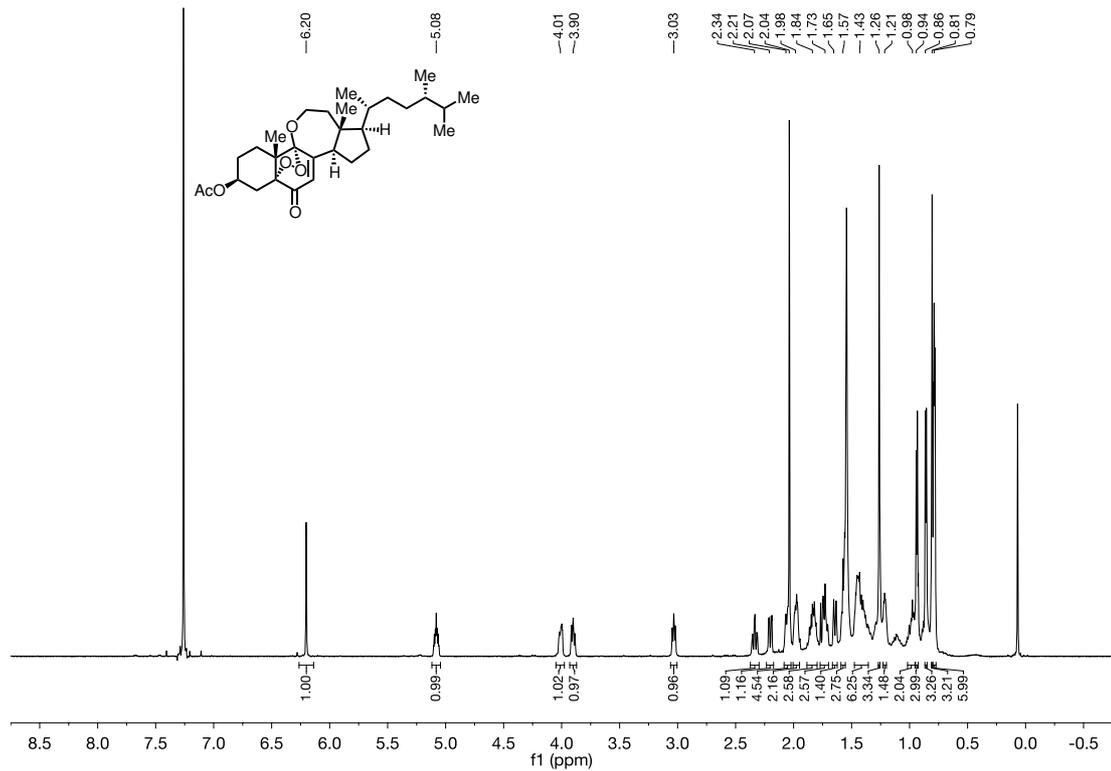
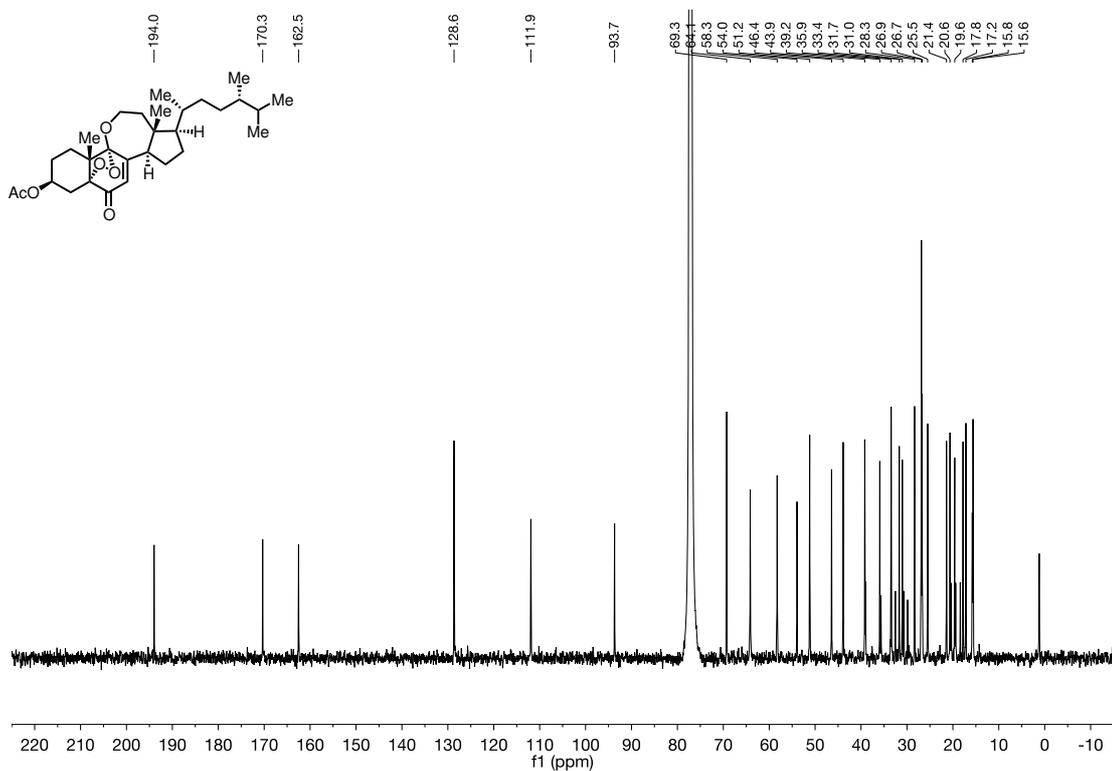
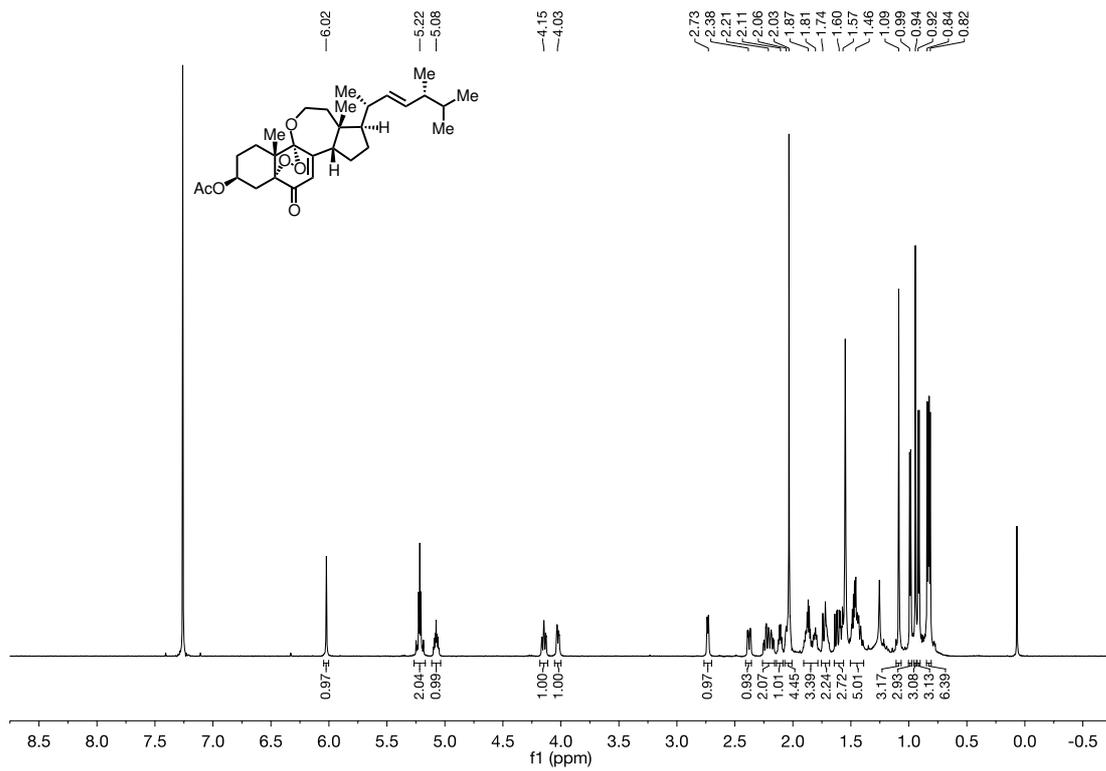
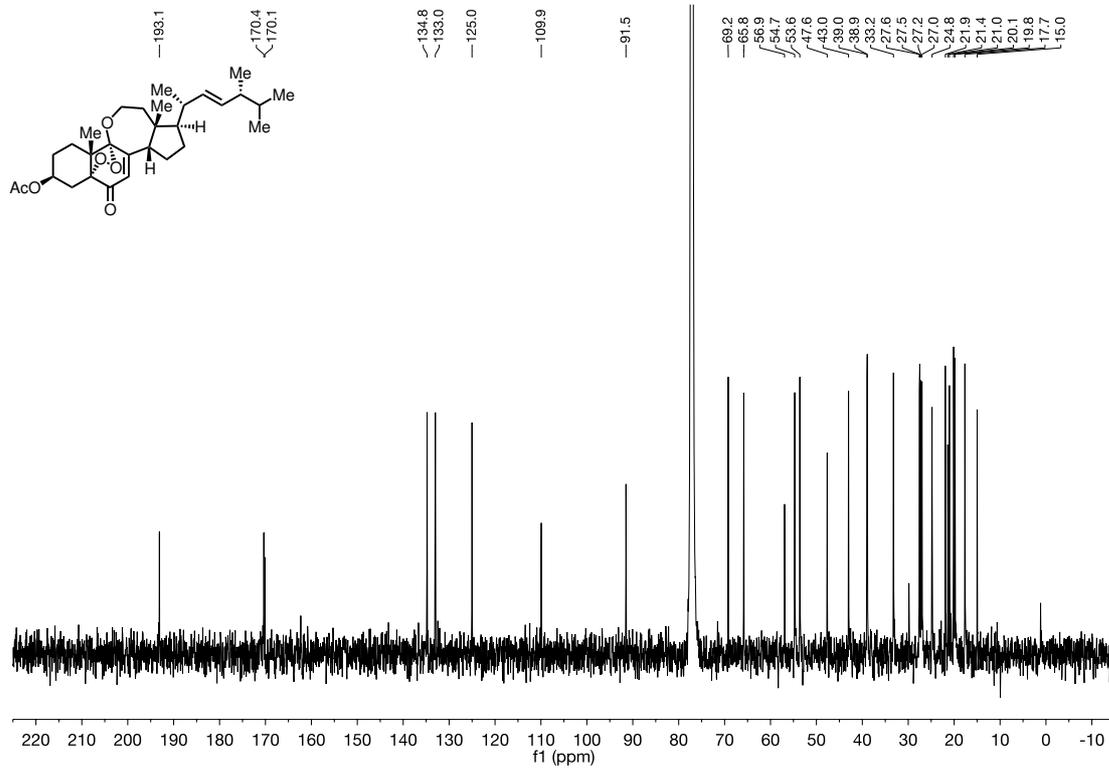


Abbildung 107. ¹³C-NMR (176 MHz, Pyridin-d₅) von Verbindung 142.

Abbildung 108. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von Verbindung 111.Abbildung 109. ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von Verbindung 111.

Abbildung 110. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) von Verbindung 22,23-Dihydro-111.Abbildung 111. $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) von Verbindung 22,23-Dihydro-111.

Abbildung 112. ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) von Verbindung 14-*epi*-111.Abbildung 113. ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃) von Verbindung 14-*epi*-111.

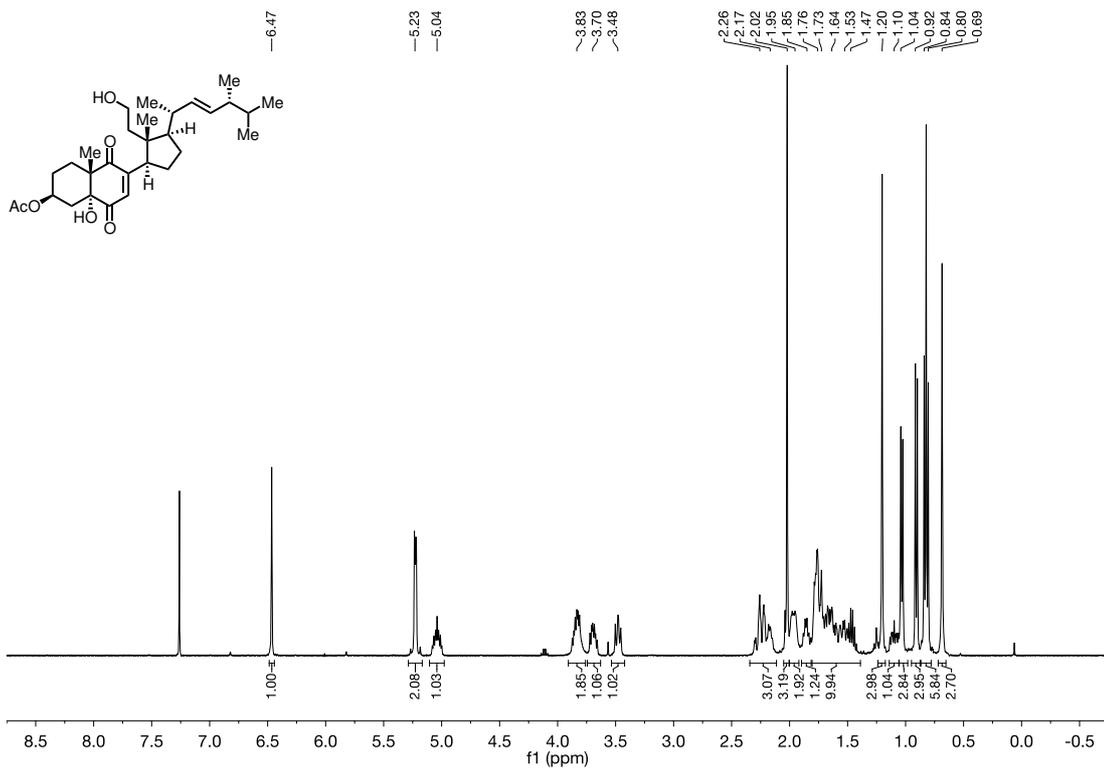


Abbildung 114. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von Verbindung 143.

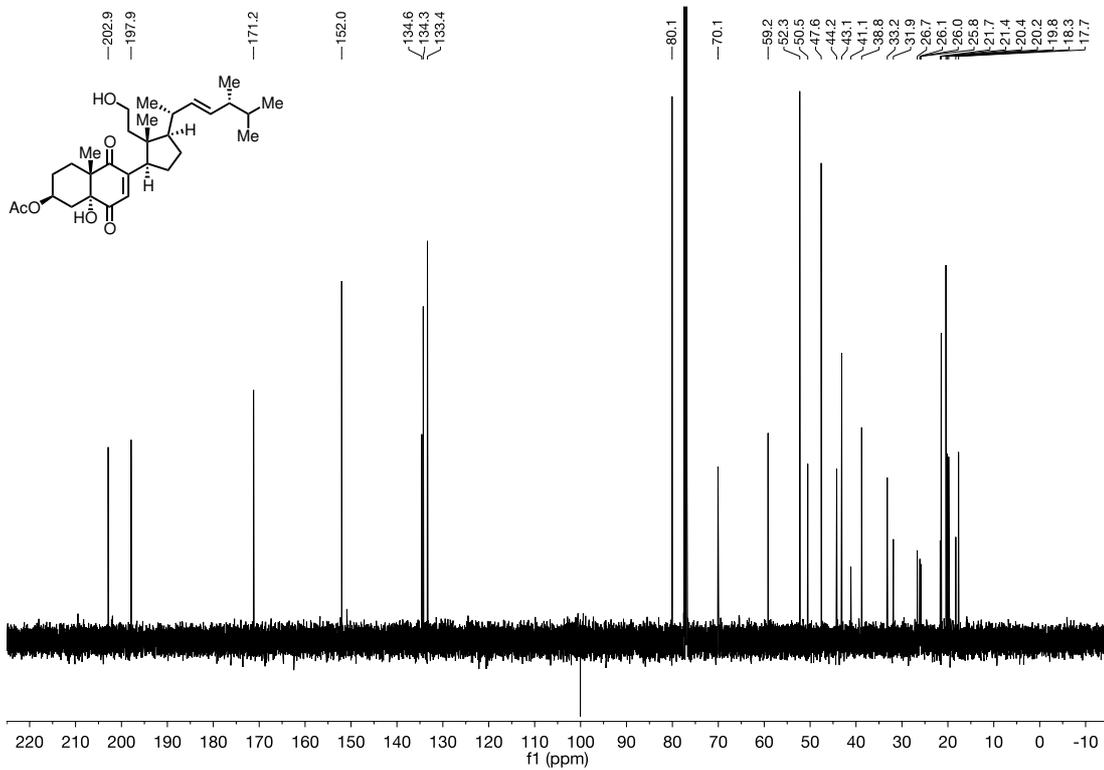
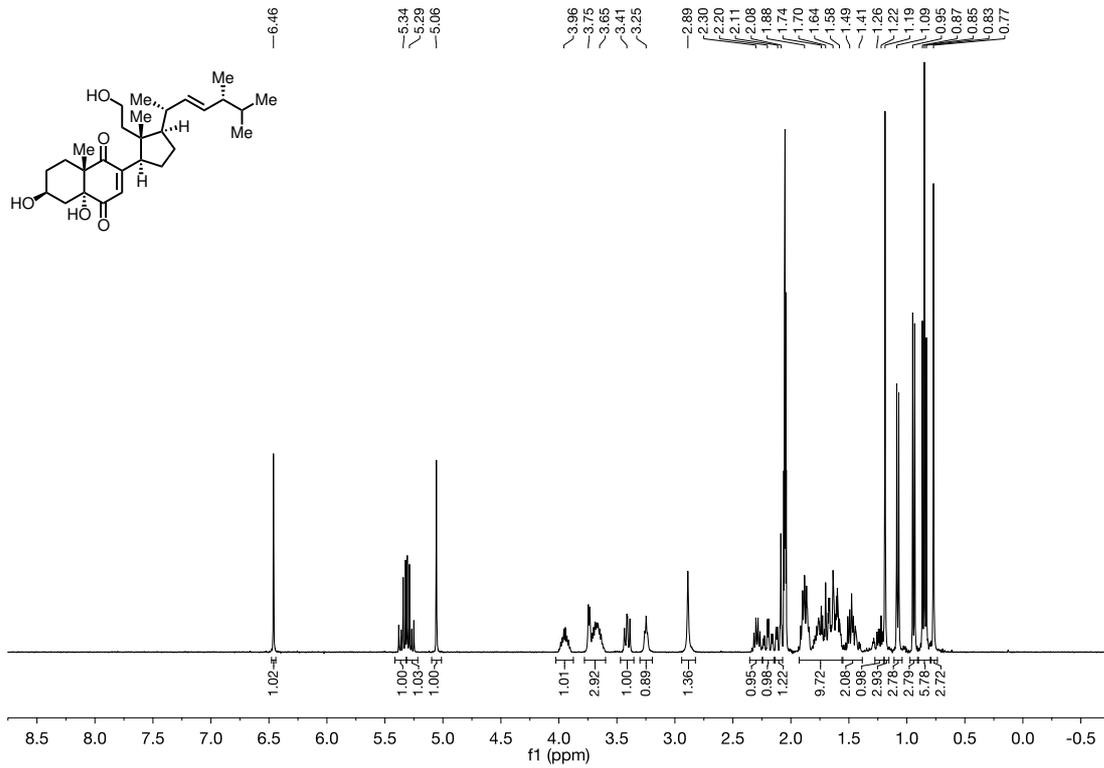
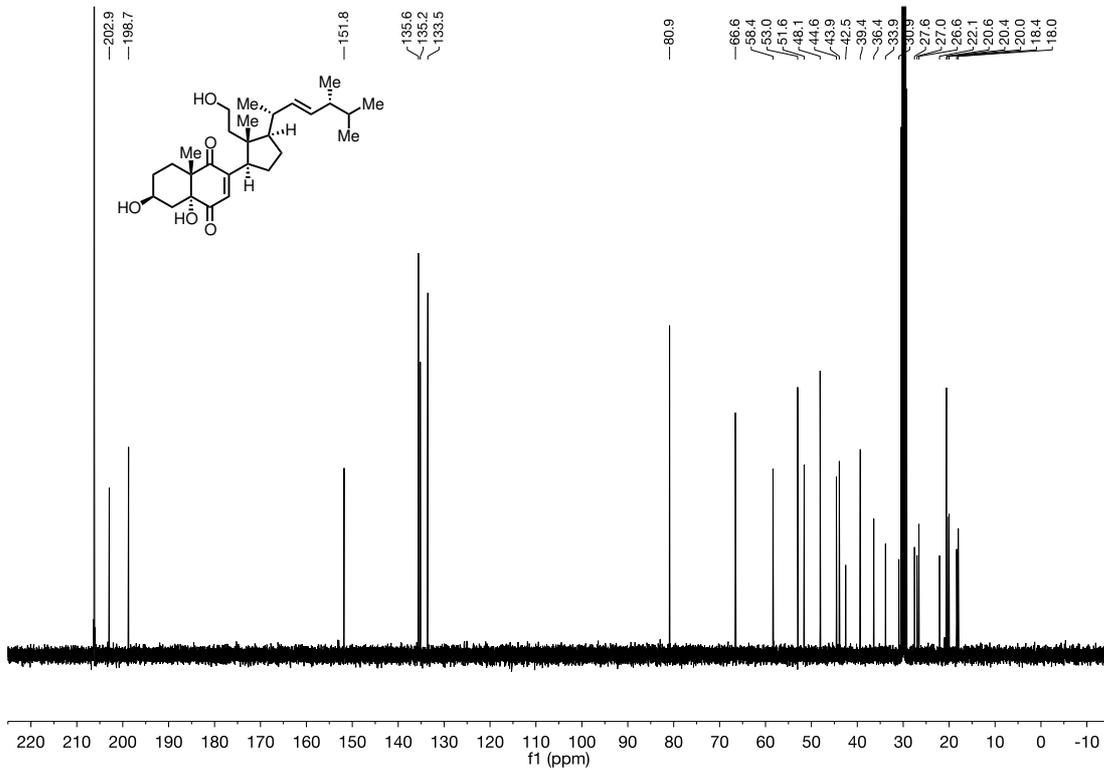


Abbildung 115. ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) von Verbindung 143.

Abbildung 116. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6) von Verbindung 110.Abbildung 117. $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Aceton- d_6) von Verbindung 110.

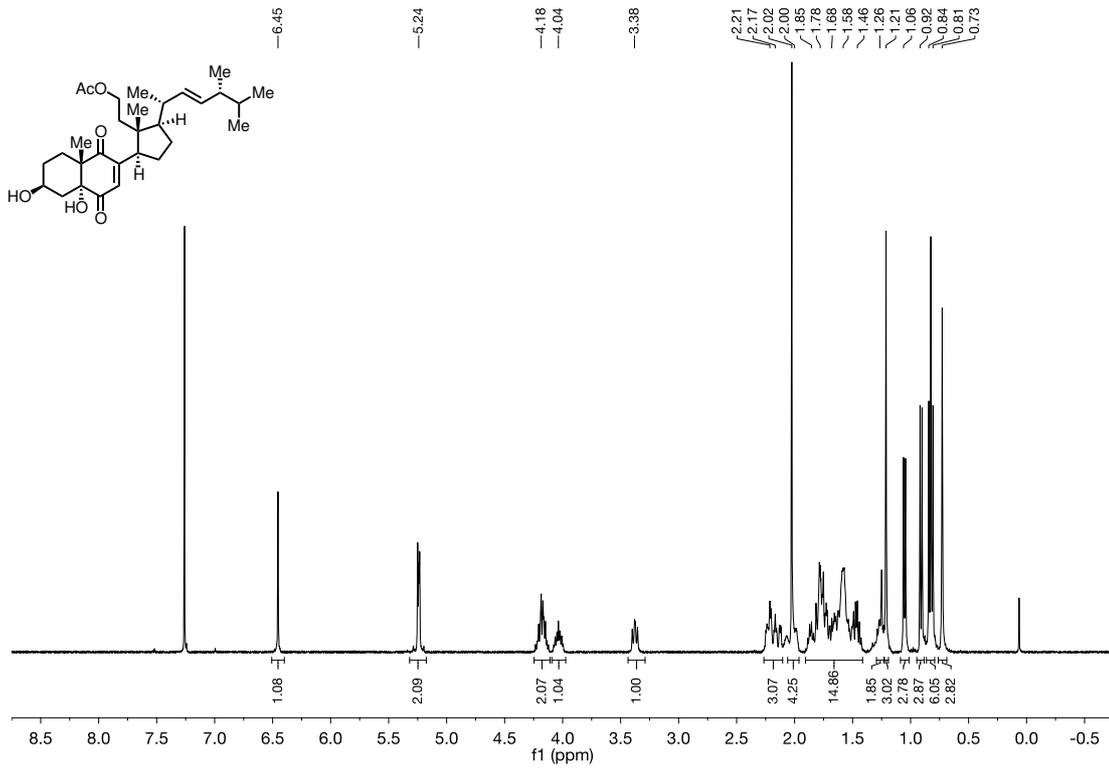


Abbildung 118. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von Verbindung 93.

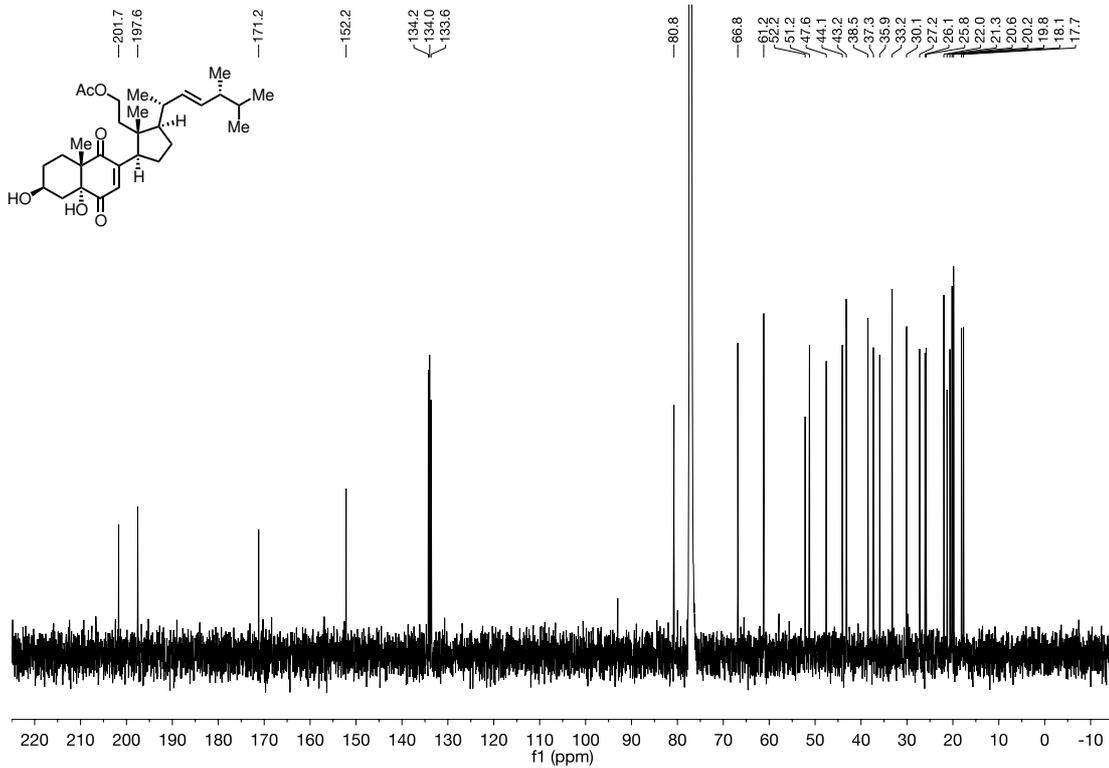
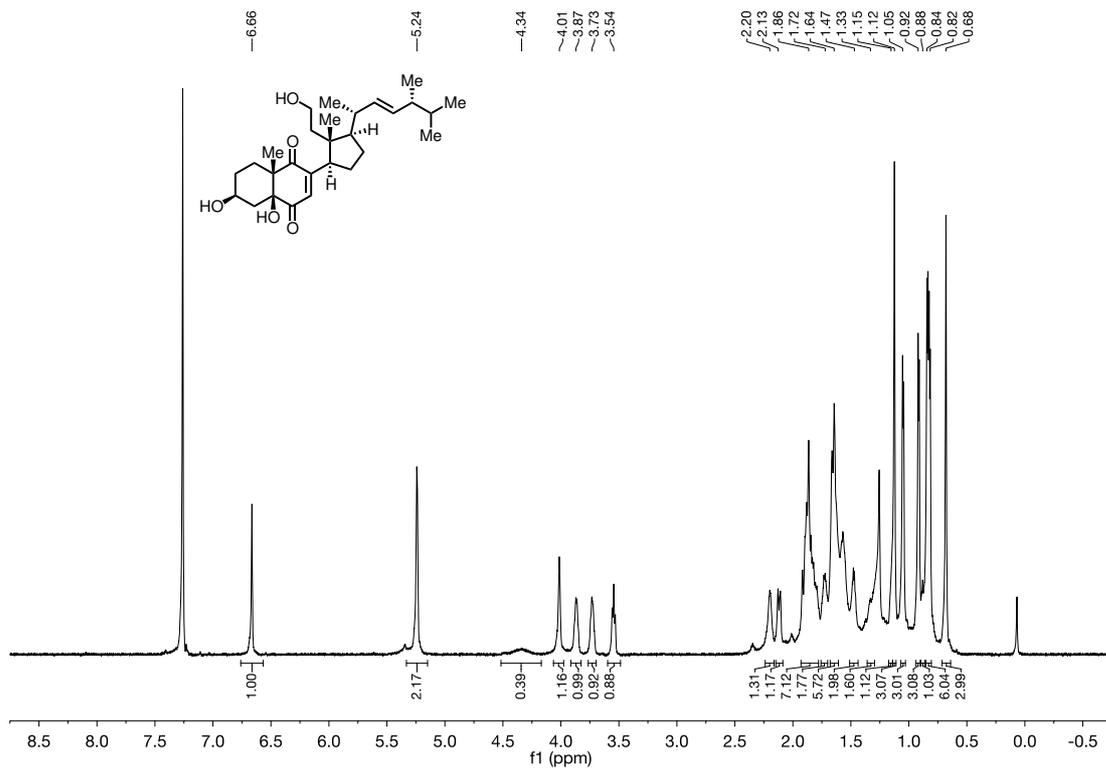
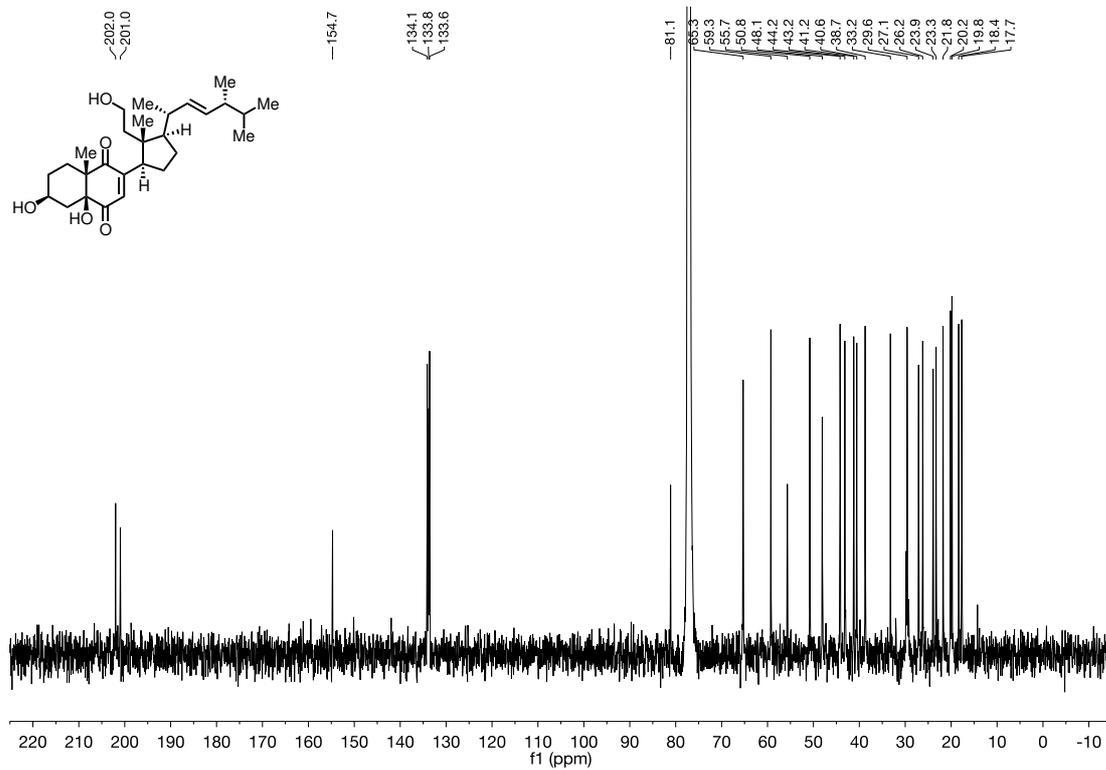


Abbildung 119. ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃) von Verbindung 93.

Abbildung 120. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) von Verbindung 5-*epi*-110.Abbildung 121. $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) von Verbindung 5-*epi*-110.

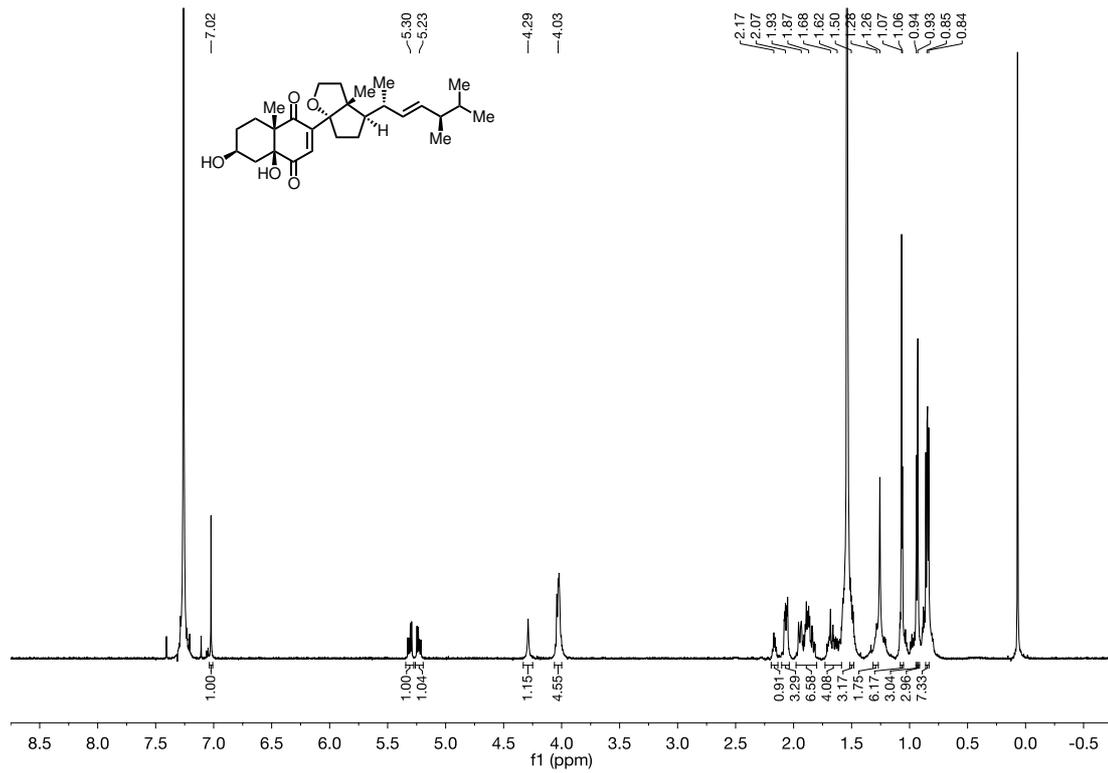


Abbildung 122. ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) von Verbindung 145.

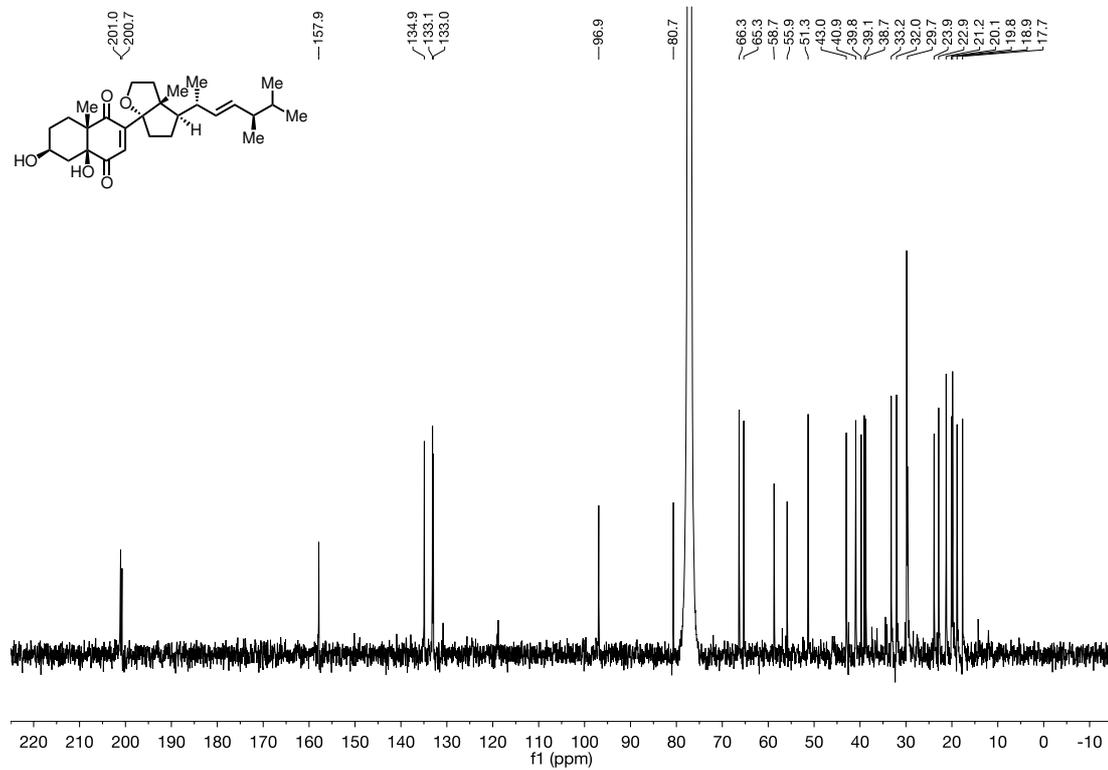
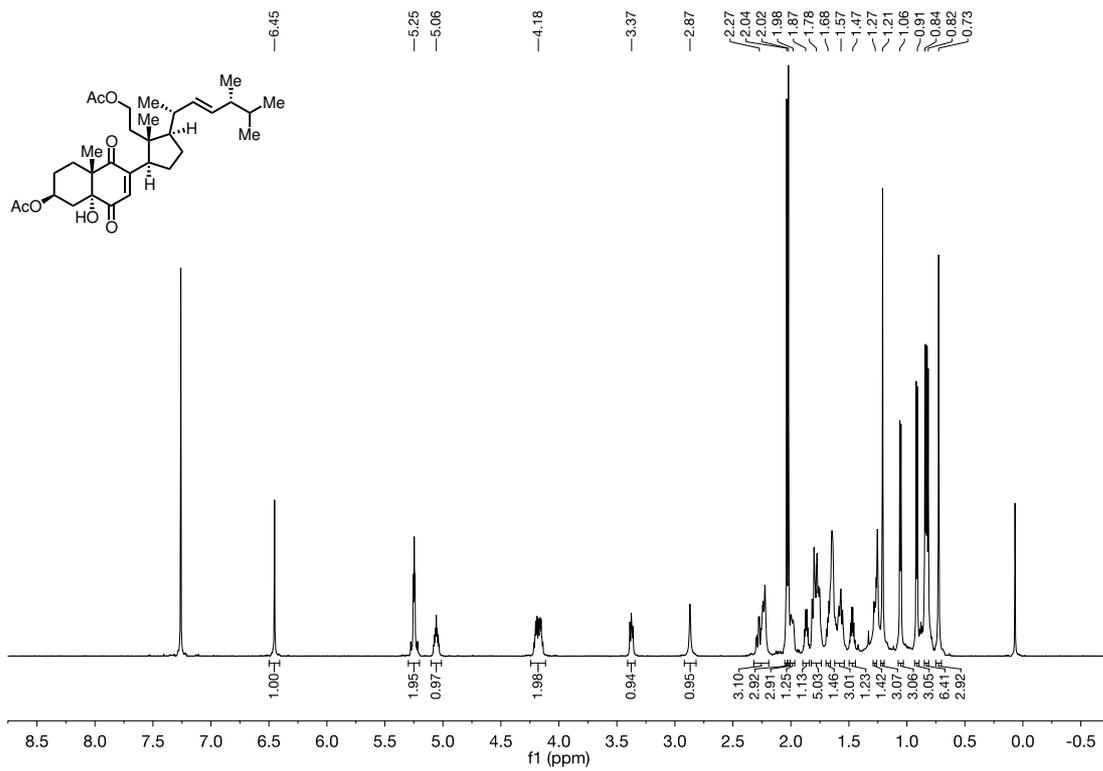
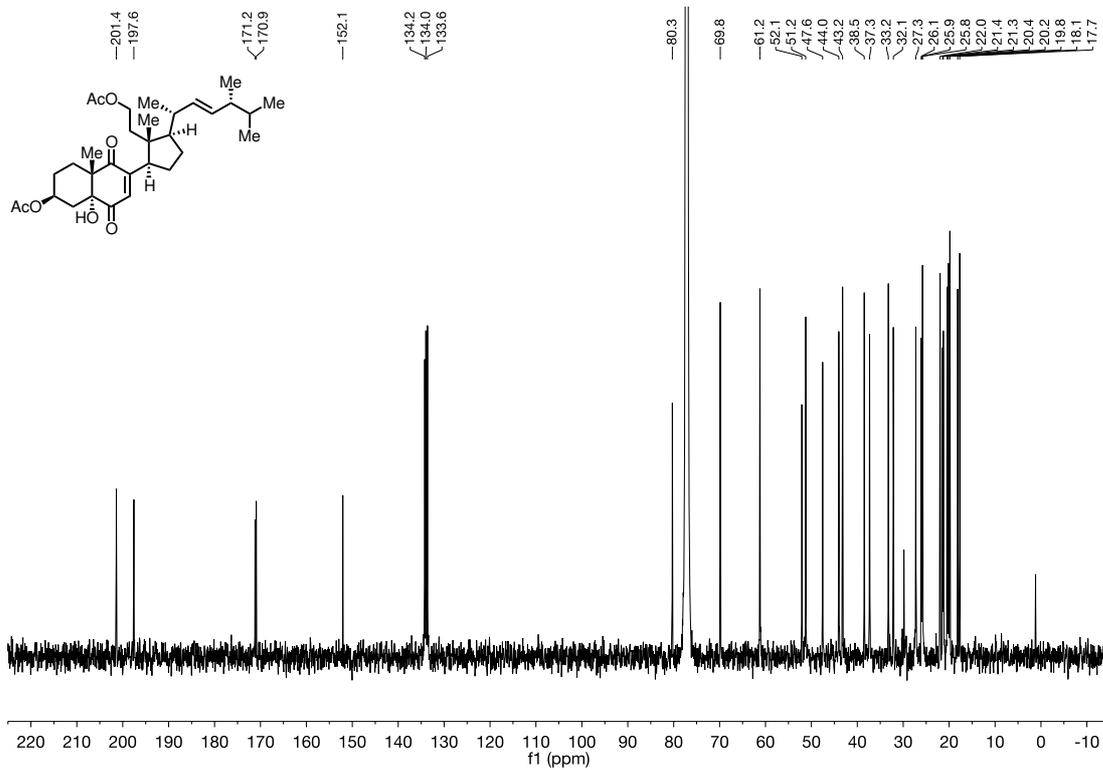


Abbildung 123. ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃) von Verbindung 145.

Abbildung 124. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) von Verbindung 154.Abbildung 125. $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) von Verbindung 154.

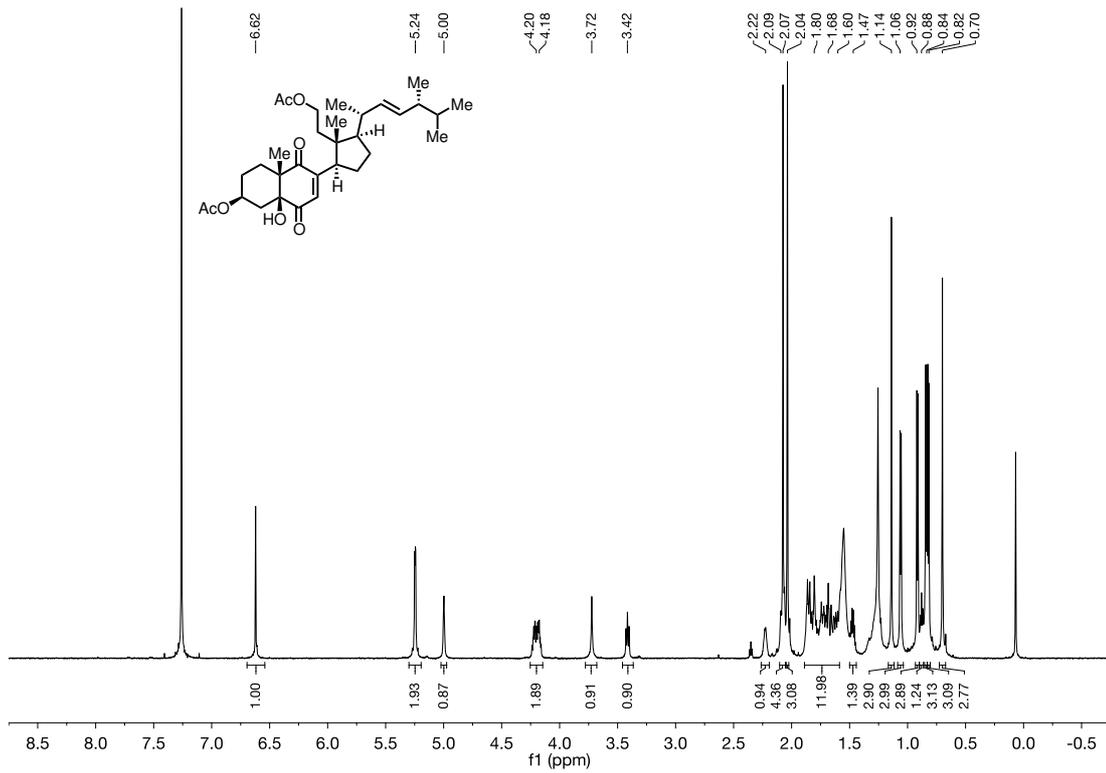


Abbildung 126. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3) von Verbindung 5-*epi*-154.

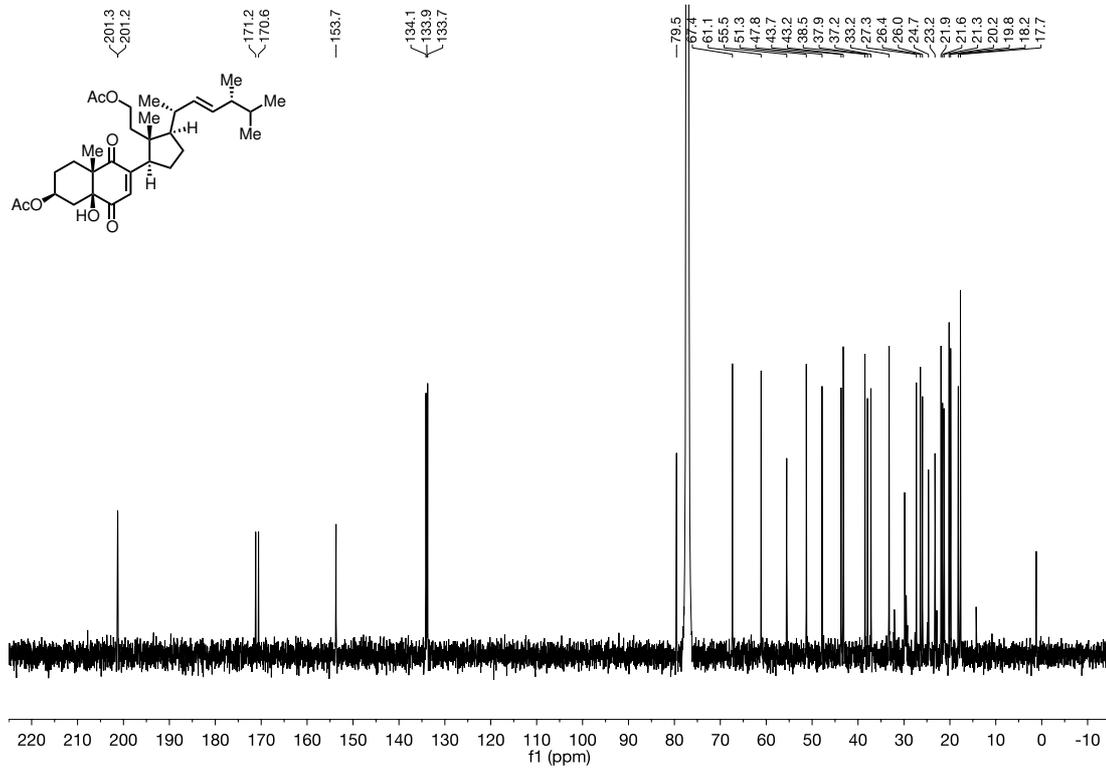
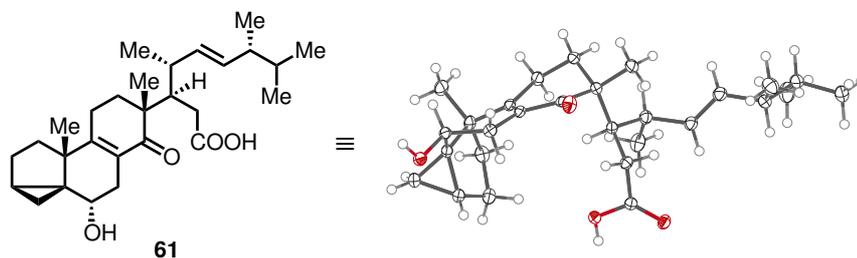


Abbildung 127. $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3) von Verbindung 5-*epi*-154.

Kristallographischer Anhang

(22E)-3 α ,5-Cyclo-6 α -hydroxy-14-oxo-14,15-seco-5 α -ergosta-8,22-dien-15-säure (**61**)Tabelle 11. Kristall- und Strukturdaten von **61**.

Summenformel	C ₂₈ H ₄₂ O ₄
Molmasse	442.61
Temperatur/K	108(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2
a/Å	20.3816(10)
b/Å	7.4518(4)
c/Å	16.9398(8)
α /°	90
β /°	95.654(2)
γ /°	90
Volumen/Å ³	2560.3(2)
Z	4
$\rho_{\text{ber.}}/\text{g/cm}^3$	1.148
μ/mm^{-1}	0.588
F(000)	968.0
Kristallgröße/mm ³	0.450 × 0.400 × 0.080
Strahlung	CuK α ($\lambda=1.54178$)
2 Θ -Bereich der Datensammlung/°	8.72 to 157.852
Bereich der Indizes	-25 ≤ h ≤ 25, -9 ≤ k ≤ 9, -21 ≤ l ≤ 21
Anzahl gemessene Reflexe	27705
Unabhängige Reflexe	5388 [R _{int} = 0.0442, R _{sigma} = 0.0336]
Reflexe/festgehalten/Parameter	5388/1/297
Goodness-of-fit gegen F ²	1.040
R-Wert [I >= 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0318, wR ₂ = 0.0765
R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0.0335, wR ₂ = 0.0776
Größte und kleinste Restelektronendichte / eÅ ⁻³	0.15 / -0.20
Flack-Parameter	0.03(6)

Tabelle 12. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und equivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **61**. U_{eq} ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U _{eq}
C1	8206.7(9)	7866(2)	3996.3(11)	22.2(4)
C2	7947.0(8)	6875(2)	4695.4(11)	21.1(4)
C3	8429.5(8)	5351(2)	4874.5(10)	18.7(3)
C4	9157.6(8)	5793(3)	4892.5(10)	21.3(4)
C5	8790.6(8)	5051(2)	4148.5(9)	16.2(3)
C6	8913.6(8)	3211(2)	3830.0(9)	16.8(3)
C7	8256.5(8)	2444(2)	3481.8(10)	16.9(3)
C8	7862.7(8)	3781(2)	2959.1(9)	14.6(3)
C9	8019.9(8)	5539(2)	2920.4(9)	15.2(3)
C10	8540.3(8)	6407(2)	3508.7(10)	17.0(3)

C11	7690.1(8)	6726(2)	2277.0(10)	19.0(3)
C12	7235.6(8)	5706(3)	1662.8(9)	19.8(4)
C13	6790.1(8)	4347(2)	2045.9(9)	16.8(3)
C14	7272.8(8)	3033(2)	2490.2(9)	16.5(3)
C15	5791.4(8)	4902(2)	3876.7(9)	15.7(3)
C16	6036.3(8)	3976(2)	3170.5(10)	16.6(3)
C17	6378.5(8)	5325(2)	2651.3(9)	15.8(3)
C18	6354.7(9)	3336(3)	1406.7(10)	23.7(4)
C19	9103.7(9)	7188(3)	3077.4(11)	24.8(4)
C20	5892.3(8)	6768(2)	2254.5(10)	19.2(3)
C21	5888.1(10)	8469(3)	2769.4(12)	26.1(4)
C22	5189.9(8)	6125(2)	2062.1(10)	19.7(3)
C23	4871.4(9)	6003(3)	1346.2(10)	22.0(4)
C24	4169.0(8)	5376(3)	1176.4(10)	21.1(4)
C25	3750.3(9)	6654(3)	617.5(10)	23.2(4)
C26	3827.1(11)	8599(3)	894.5(14)	33.2(5)
C27	3022.0(10)	6122(3)	541.5(11)	29.9(4)
C241	4169.2(11)	3449(3)	856.2(12)	30.1(4)
O1	9207.4(6)	2059.9(18)	4447.5(7)	21.7(3)
O2	7170.4(6)	1415.8(17)	2484.8(8)	23.8(3)
O3	5212.6(6)	5043.0(18)	3985.4(7)	21.3(3)
O4	6275.6(6)	5560.3(18)	4365.5(7)	20.6(3)

Tabelle 13. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **61**. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:
 $-2\pi^2[h^2a^*^2U_{11} + 2hka^*b^*U_{12} + \dots]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	23.4(9)	14.7(8)	27.6(9)	-2.1(7)	-1.9(7)	-0.7(7)
C2	17.3(8)	19.1(8)	26.7(9)	-5.8(7)	1.2(7)	0.3(7)
C3	15.1(7)	21.7(9)	19.1(8)	-0.6(7)	1.3(6)	-0.6(7)
C4	15.3(8)	27.7(9)	20.5(8)	-1.5(7)	-0.5(6)	-1.6(7)
C5	12.9(7)	17.3(8)	18.1(8)	1.4(6)	0.5(6)	-0.7(6)
C6	14.6(8)	19.7(8)	16.3(7)	4.2(6)	2.7(6)	3.9(6)
C7	18.1(8)	13.8(8)	18.9(8)	1.3(6)	2.9(6)	1.4(6)
C8	12.1(7)	16.6(8)	15.4(7)	0.4(6)	2.6(6)	1.6(6)
C9	12.3(7)	17.4(8)	16.4(7)	2.2(6)	3.0(6)	2.1(6)
C10	15.0(7)	14.1(7)	21.6(8)	2.3(6)	0.2(6)	-2.1(6)
C11	16.1(8)	19.2(8)	21.5(8)	7.6(7)	0.8(6)	0.9(6)
C12	15.9(8)	28.3(9)	15.4(7)	4.3(7)	2.2(6)	3.7(7)
C13	14.0(8)	21.7(8)	14.4(8)	-1.6(6)	0.5(6)	-0.3(6)
C14	15.4(8)	19.1(8)	15.8(7)	-3.1(6)	5.2(6)	0.3(6)
C15	16.1(7)	14.0(7)	17.0(7)	2.0(6)	1.7(6)	-0.3(6)
C16	16.3(8)	15.7(8)	18.3(8)	-1.4(6)	3.5(6)	0.7(6)
C17	13.1(7)	18.2(8)	15.8(7)	-0.9(6)	0.5(6)	-0.2(6)
C18	19.1(8)	33.2(10)	18.3(8)	-8.6(7)	-0.6(6)	1.6(8)
C19	20.8(8)	26.1(9)	27.4(9)	7.0(8)	1.5(7)	-7.9(7)
C20	16.4(8)	20.8(9)	20.4(8)	2.7(7)	1.8(6)	1.2(7)
C21	22.1(9)	17.8(9)	38.2(10)	-1.0(8)	2.2(8)	2.3(7)
C22	17.3(8)	21.1(9)	20.8(8)	1.0(7)	2.7(6)	2.5(7)
C23	20.0(9)	25.4(9)	21.0(8)	3.0(7)	3.7(6)	4.2(7)
C24	18.8(8)	27.0(9)	17.1(8)	1.0(7)	0.2(6)	1.6(7)
C25	20.3(8)	29.8(10)	19.4(8)	-0.1(7)	0.9(7)	4.9(7)
C26	28.2(10)	27.3(10)	43.3(12)	0.4(9)	-0.9(8)	6.4(8)
C27	21.5(9)	42.0(12)	25.5(9)	-2.4(8)	-2.3(7)	3.3(8)
C241	32.3(10)	28.1(10)	29.2(10)	-1.1(8)	-1.0(8)	3.1(8)
O1	18.5(6)	26.3(7)	20.5(6)	7.4(5)	3.6(5)	9.3(5)
O2	21.2(6)	17.8(6)	32.1(7)	-5.4(5)	0.8(5)	-2.1(5)
O3	15.5(6)	24.8(6)	23.9(6)	-6.1(5)	3.8(4)	-0.9(5)
O4	16.3(6)	29.1(7)	16.3(5)	-4.3(5)	1.1(4)	-2.1(5)

Tabelle 14. Bindungslängen für 61.

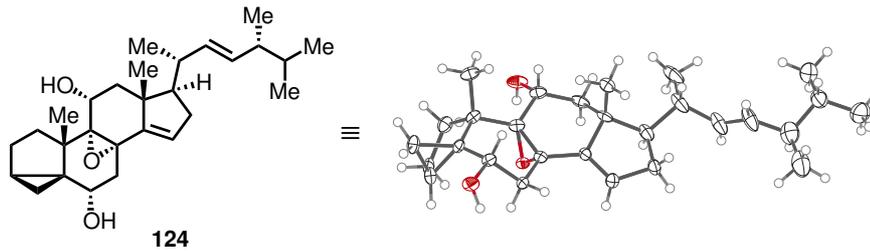
Atom	Atom	Länge/Å	Atom	Atom	Länge/Å
C1	C2	1.533(3)	C13	C18	1.529(2)
C1	C10	1.561(2)	C13	C14	1.532(2)
C2	C3	1.514(2)	C13	C17	1.567(2)
C3	C5	1.511(2)	C14	O2	1.223(2)
C3	C4	1.517(2)	C15	O3	1.216(2)
C4	C5	1.506(2)	C15	O4	1.319(2)
C5	C6	1.504(2)	C15	C16	1.508(2)
C5	C10	1.532(2)	C16	C17	1.546(2)
C6	O1	1.4370(19)	C17	C20	1.568(2)
C6	C7	1.521(2)	C20	C22	1.514(2)
C7	C8	1.510(2)	C20	C21	1.539(2)
C8	C9	1.352(2)	C22	C23	1.321(2)
C8	C14	1.483(2)	C23	C24	1.506(2)
C9	C11	1.509(2)	C24	C241	1.535(3)
C9	C10	1.526(2)	C24	C25	1.540(2)
C10	C19	1.535(2)	C25	C26	1.527(3)
C11	C12	1.526(2)	C25	C27	1.530(3)
C12	C13	1.545(2)			

Tabelle 15. Bindungswinkel für 61.

Atom	Atom	Atom	Winkel/°	Atom	Atom	Atom	Winkel/°
C2	C1	C10	105.95(14)	C11	C12	C13	112.50(13)
C3	C2	C1	104.43(14)	C18	C13	C14	109.46(14)
C5	C3	C2	107.86(14)	C18	C13	C12	110.47(14)
C5	C3	C4	59.64(11)	C14	C13	C12	104.45(13)
C2	C3	C4	117.11(15)	C18	C13	C17	112.45(14)
C5	C4	C3	59.96(10)	C14	C13	C17	109.57(13)
C6	C5	C4	123.26(15)	C12	C13	C17	110.14(14)
C6	C5	C3	122.59(14)	O2	C14	C8	120.19(16)
C4	C5	C3	60.41(11)	O2	C14	C13	121.68(15)
C6	C5	C10	113.78(13)	C8	C14	C13	118.09(14)
C4	C5	C10	116.96(15)	O3	C15	O4	123.34(15)
C3	C5	C10	108.88(14)	O3	C15	C16	124.16(15)
O1	C6	C5	110.81(13)	O4	C15	C16	112.50(14)
O1	C6	C7	110.23(13)	C15	C16	C17	110.92(13)
C5	C6	C7	108.09(13)	C16	C17	C13	111.73(14)
C8	C7	C6	112.10(14)	C16	C17	C20	112.83(13)
C9	C8	C14	121.45(15)	C13	C17	C20	113.26(13)
C9	C8	C7	123.57(15)	C22	C20	C21	108.95(14)
C14	C8	C7	114.97(14)	C22	C20	C17	114.79(14)
C8	C9	C11	120.81(15)	C21	C20	C17	111.12(14)
C8	C9	C10	122.15(14)	C23	C22	C20	126.00(16)
C11	C9	C10	117.03(14)	C22	C23	C24	124.63(16)
C9	C10	C5	110.12(13)	C23	C24	C241	108.92(15)
C9	C10	C19	110.75(14)	C23	C24	C25	112.60(15)
C5	C10	C19	111.97(14)	C241	C24	C25	112.37(14)
C9	C10	C1	109.26(13)	C26	C25	C27	109.95(16)
C5	C10	C1	102.54(13)	C26	C25	C24	111.36(15)
C19	C10	C1	111.91(15)	C27	C25	C24	111.46(16)
C9	C11	C12	113.42(14)				

Tabelle 16. Wasserstoffkoordinaten ($\text{\AA} \times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **61**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H1A	8531	8795	4190	27
H1B	7840	8451	3665	27
H2A	7939	7679	5160	25
H2B	7496	6411	4548	25
H3	8291	4288	5178	22
H4A	9285	7075	4895	26
H4B	9475	4993	5201	26
H6	9216	3310	3402	20
H7A	8337	1361	3167	20
H7B	7997	2077	3919	20
H11A	8034	7343	2004	23
H11B	7431	7657	2524	23
H12A	7506	5058	1301	24
H12B	6955	6575	1342	24
H16A	5660	3409	2849	20
H16B	6352	3020	3356	20
H17	6704	5996	3021	19
H18A	6070	4190	1095	36
H18B	6081	2465	1659	36
H18C	6633	2704	1057	36
H19A	9452	7632	3468	37
H19B	8936	8180	2735	37
H19C	9283	6251	2754	37
H20	6061	7122	1742	23
H21A	6337	8951	2860	39
H21B	5727	8170	3280	39
H21C	5598	9370	2496	39
H22	4957	5777	2496	24
H23	5102	6334	907	26
H24	3969	5346	1692	25
H25	3911	6567	80	28
H26A	4288	8970	887	50
H26B	3699	8703	1435	50
H26C	3544	9373	539	50
H27A	2972	4916	313	45
H27B	2768	6979	196	45
H27C	2860	6129	1067	45
H24A	3715	3004	775	45
H24B	4428	2679	1239	45
H24C	4364	3435	350	45
H1	9536	1539	4290	32
H4	6120	6016	4761	31

(22*E*)-8 α ,9-Epoxy-3 α ,5-cyclo-5 α -ergosta-14,22-dien-6 α ,11 α -diol (**124**)Tabelle 17. Kristall- und Strukturdaten von **124**.

Summenformel	C ₂₈ H ₄₂ O ₃
Molmasse	426.63
Temperatur/K	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
a/Å	8.1156(3)
b/Å	18.6191(7)
c/Å	32.9594(14)
α /°	90
β /°	96.499(2)
γ /°	90
Volumen/Å ³	4948.3(3)
Z	8
$\rho_{\text{ber.}}$ /g/cm ³	1.145
μ /mm ⁻¹	0.559
F(000)	968.0
Kristallgröße/mm ³	0.380 × 0.350 × 0.060
Strahlung	CuK α (λ =1.54178)
2 Θ -Bereich der Datensammlung/°	26.738 to 149.202
Bereich der Indizes	-9 ≤ h ≤ 9, -22 ≤ k ≤ 22, -34 ≤ l ≤ 40
Anzahl gemessene Reflexe	24969
Unabhängige Reflexe	15932 [R _{int} = 0.0487, R _{sigma} = 0.0934]
Reflexe/festgehalten/Parameter	15932/1/1150
Goodness-of-fit gegen F ²	1.070
R-Wert [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0713, wR ₂ = 0.1813
R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0.1017, wR ₂ = 0.1968
Größte und kleinste Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.79/-0.45
Flack-Parameter	-0.21(13)

Tabelle 18. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und equivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **124**. U_{eq} ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U _{eq}
O1A	-3585(5)	2979(2)	11089.8(13)	27.4(10)
O2A	391(5)	4416(2)	10631.3(11)	18.1(8)
O3A	4002(5)	3865(2)	10737.1(14)	29.1(10)
C1A	1849(8)	3966(4)	11460.0(19)	27.5(14)
C2A	461(8)	4428(4)	11611.2(18)	26.9(14)
C3A	-1063(8)	3953(3)	11553.3(17)	24.9(13)
C4A	-877(8)	3188(4)	11712.7(18)	27.7(14)
C5A	-737(7)	3345(3)	11263.6(16)	19.9(12)
C6A	-2063(7)	3115(3)	10936.1(17)	20.3(12)
C7A	-2222(7)	3688(3)	10602.0(16)	18.1(11)
C8A	-579(7)	3806(3)	10440.6(16)	17.0(11)
C9A	1021(7)	3686(3)	10704.0(18)	20.4(12)

C10A	1034(7)	3420(3)	11146.8(17)	21.1(12)
C11A	2595(7)	3551(3)	10502.2(18)	24.6(13)
C12A	2490(7)	3790(3)	10057.7(19)	25.0(13)
C13A	954(7)	3514(3)	9799.3(18)	21.7(13)
C14A	-579(7)	3779(3)	9986.5(17)	19.7(12)
C15A	-1808(8)	3934(3)	9701.9(18)	25.8(13)
C16A	-1309(8)	3859(4)	9278.4(18)	28.8(14)
C17A	618(8)	3839(4)	9362.3(19)	29.3(14)
C18A	919(8)	2685(3)	9793(2)	26.0(13)
C19A	1917(8)	2683(3)	11191(2)	28.6(14)
C20A	1482(10)	3484(4)	9025(2)	39.3(18)
C21A	3350(10)	3566(4)	9087(3)	48(2)
C22A	804(10)	3765(4)	8609(2)	40.5(18)
C23A	114(11)	3359(4)	8310(2)	45(2)
C24A	-371(11)	3556(5)	7888(2)	46.8(19)
C25A	598(10)	3119(4)	7595(2)	40.4(17)
C26A	1(11)	3263(5)	7160(2)	53(2)
C27A	2444(11)	3241(5)	7671(2)	48(2)
C28A	-2291(14)	3480(6)	7802(3)	65(3)
O1B	1439(5)	3276(2)	6079.2(12)	21.9(9)
O2B	5397(4)	4682(2)	5583.0(11)	15.4(8)
O3B	8994(5)	4110(2)	5663.1(12)	20.6(9)
C1B	6928(7)	4245(3)	6409.4(17)	22.1(12)
C2B	5550(7)	4691(3)	6578.0(18)	23.2(13)
C3B	4028(8)	4218(3)	6527.6(17)	24.0(13)
C4B	4232(8)	3450(4)	6676.9(17)	25.7(14)
C5B	4320(7)	3626(3)	6231.8(15)	15.8(11)
C6B	2949(6)	3393(3)	5911.1(16)	15.1(11)
C7B	2765(6)	3967(3)	5575.5(16)	17.5(11)
C8B	4402(6)	4078(3)	5398.9(16)	14.0(11)
C9B	6012(6)	3950(3)	5658.2(16)	15.3(11)
C10B	6067(6)	3691(3)	6101.3(16)	16.9(11)
C11B	7554(6)	3813(3)	5438.9(16)	16.6(11)
C12B	7411(7)	4050(3)	4997.4(16)	18.5(12)
C13B	5822(7)	3767(3)	4748.2(16)	18.1(12)
C14B	4344(6)	4037(3)	4947.7(16)	14.7(11)
C15B	3063(7)	4196(3)	4669.8(17)	21.0(12)
C16B	3541(8)	4112(4)	4247.4(18)	25.4(13)
C17B	5449(7)	4086(3)	4311.1(17)	20.0(12)
C18B	5801(7)	2940(3)	4747.4(17)	17.3(11)
C19B	6951(7)	2951(3)	6140.5(18)	22.2(13)
C20B	6231(8)	3719(3)	3958.7(17)	22.7(12)
C21B	8113(8)	3800(4)	4001.5(19)	29.3(14)
C22B	5488(8)	4018(3)	3558.0(17)	23.7(13)
C23B	4674(8)	3638(4)	3262.3(19)	29.2(14)
C24B	3944(9)	3920(4)	2854.9(18)	30.3(15)
C25B	4800(9)	3606(4)	2496.6(19)	32.9(15)
C26B	6643(11)	3733(5)	2561(2)	52(2)
C27B	4417(10)	2804(4)	2420(2)	39.4(17)
C28B	2082(9)	3809(4)	2797(2)	39.5(16)
O1C	14314(5)	6753(3)	6440.3(13)	27.3(10)
O2C	9833(4)	5531(2)	5862.8(11)	15.2(8)
O3C	6335(4)	6158(2)	5868.1(11)	18.4(8)
C1C	8801(7)	6054(3)	6660.7(17)	21.1(12)
C2C	10124(7)	5514(3)	6838.5(18)	23.5(13)
C3C	11753(8)	5916(3)	6826.2(18)	23.2(13)
C4C	11839(8)	6674(4)	6980.8(18)	25.6(14)
C5C	11460(7)	6529(3)	6529.9(17)	18.8(12)
C6C	12681(7)	6725(3)	6237.7(18)	18.6(12)
C7C	12543(7)	6182(3)	5890.0(17)	18.4(12)
C8C	10788(6)	6110(3)	5687.8(16)	14.4(11)
C9C	9336(6)	6275(3)	5917.6(17)	15.4(11)

C10C	9620(7)	6549(3)	6359.2(16)	16.7(11)
C11C	7675(6)	6442(3)	5671.7(17)	16.6(11)
C12C	7503(6)	6200(3)	5230.2(16)	16.5(11)
C13C	8966(7)	6424(3)	5001.2(16)	16.6(11)
C14C	10553(6)	6129(3)	5231.8(16)	15.1(11)
C15C	11621(7)	5919(3)	4978.1(18)	21.4(12)
C16C	10901(7)	6006(3)	4540.3(18)	23.9(13)
C17C	9029(7)	6084(3)	4573.0(17)	19.8(12)
C18C	9095(7)	7251(3)	4991.5(17)	18.8(12)
C19C	8925(7)	7321(3)	6371.5(19)	23.2(13)
C20C	8067(7)	6453(3)	4201.5(17)	20.9(12)
C21C	6194(7)	6435(4)	4216.9(19)	24.5(13)
C22C	8458(7)	6115(3)	3804.8(17)	21.9(12)
C23C	9139(8)	6462(4)	3517.8(17)	23.7(13)
C24C	9552(9)	6168(4)	3114.0(18)	27.9(14)
C25C	11432(9)	6245(4)	3083.8(19)	34.1(16)
C26C	12513(10)	5801(5)	3394(2)	42.3(18)
C27C	11849(10)	6082(5)	2649(2)	41.4(18)
C28C	8891(10)	5413(4)	3024(2)	41.3(18)
O1D	9264(5)	6505(3)	1448.7(13)	28.6(10)
O2D	4774(5)	5294(2)	875.0(11)	17.4(8)
O3D	1274(5)	5918(2)	871.3(13)	25.1(10)
C1D	3741(8)	5835(4)	1666.4(18)	26.1(14)
C2D	5036(8)	5304(4)	1853.7(19)	26.5(14)
C3D	6693(8)	5687(4)	1837.3(18)	25.5(13)
C4D	6782(8)	6453(4)	1985.5(18)	27.8(14)
C5D	6403(7)	6301(3)	1534.2(17)	21.1(12)
C6D	7619(7)	6488(3)	1240.2(18)	20.2(12)
C7D	7486(7)	5942(3)	896.4(18)	20.3(12)
C8D	5720(7)	5864(3)	693.5(16)	16.9(12)
C9D	4279(7)	6039(3)	924.6(17)	16.6(11)
C10D	4558(6)	6324(3)	1368.9(17)	18.1(12)
C11D	2618(6)	6206(3)	673.4(17)	19.5(12)
C12D	2456(7)	5952(3)	233.9(17)	21.2(12)
C13D	3923(7)	6166(3)	5.2(18)	20.6(12)
C14D	5499(7)	5877(3)	239.3(17)	18.4(12)
C15D	6584(7)	5664(4)	-9.3(18)	23.9(13)
C16D	5870(8)	5735(4)	-446.6(18)	28.1(14)
C17D	3986(8)	5817(3)	-419.1(18)	23.6(13)
C18D	4063(8)	6995(3)	-10.7(19)	22.8(13)
C19D	3875(8)	7096(3)	1374(2)	25.2(13)
C20D	3036(9)	6178(4)	-796.5(18)	28.5(14)
C21D	1166(9)	6161(4)	-783(2)	34.4(15)
C22D	3451(10)	5826(4)	-1187.3(19)	33.7(16)
C23D	4117(10)	6168(4)	-1478(2)	35.6(16)
C24D	4553(12)	5865(5)	-1879(2)	48(2)
C25D	6412(12)	5974(4)	-1916(2)	44(2)
C26D	6845(14)	5830(5)	-2349(2)	57(2)
C27D	7542(15)	5552(6)	-1599(2)	65(3)
C28D	3930(20)	5100(6)	-1956(3)	87(4)

Tabelle 19. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **124**. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:
 $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + 2hka^*b^*U_{12} + \dots]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{13}
O1A	17(2)	34(3)	33(2)	8(2)	8.7(17)	0.9(17)
O2A	15.2(19)	18(2)	22(2)	1.6(16)	2.7(15)	1.5(15)
O3A	14(2)	21(2)	52(3)	-4(2)	1.0(18)	-1.2(16)
C1A	28(3)	27(4)	26(3)	1(3)	-3(2)	-4(3)
C2A	40(4)	26(3)	14(3)	-1(2)	-3(3)	-1(3)

C3A	30(3)	29(4)	16(3)	-1(2)	4(2)	-5(3)
C4A	34(3)	30(4)	19(3)	5(3)	3(2)	-7(3)
C5A	24(3)	20(3)	15(3)	5(2)	1(2)	2(2)
C6A	15(3)	22(3)	24(3)	7(2)	5(2)	0(2)
C7A	17(3)	20(3)	17(3)	0(2)	0(2)	1(2)
C8A	20(3)	10(3)	21(3)	0(2)	3(2)	-2(2)
C9A	17(3)	15(3)	29(3)	1(2)	3(2)	-1(2)
C10A	19(3)	20(3)	24(3)	5(2)	-2(2)	-1(2)
C11A	15(3)	26(3)	33(3)	4(3)	4(2)	1(2)
C12A	20(3)	18(3)	40(4)	0(3)	17(2)	0(2)
C13A	20(3)	19(3)	29(3)	-1(2)	14(2)	3(2)
C14A	26(3)	16(3)	18(3)	3(2)	8(2)	2(2)
C15A	30(3)	27(3)	20(3)	2(3)	5(2)	4(3)
C16A	39(4)	30(4)	19(3)	0(3)	9(3)	4(3)
C17A	45(4)	20(3)	26(3)	-1(3)	18(3)	-1(3)
C18A	25(3)	26(3)	28(3)	-2(3)	8(2)	1(2)
C19A	19(3)	25(3)	41(4)	6(3)	-1(3)	0(2)
C20A	62(5)	25(4)	38(4)	-5(3)	32(3)	-2(3)
C21A	60(5)	40(5)	52(5)	-1(4)	41(4)	6(4)
C22A	66(5)	27(4)	34(4)	-9(3)	29(3)	-13(3)
C23A	73(5)	32(4)	35(4)	-8(3)	33(4)	-19(4)
C24A	58(5)	43(5)	41(4)	3(4)	11(4)	-10(4)
C25A	58(5)	32(4)	33(4)	1(3)	11(3)	5(3)
C26A	50(5)	57(6)	48(5)	-9(4)	-10(4)	4(4)
C27A	57(5)	53(5)	35(4)	4(4)	7(3)	7(4)
C28A	89(7)	70(7)	40(5)	-3(5)	18(5)	-5(5)
O1B	13.5(19)	27(2)	26(2)	4.5(18)	5.9(15)	-0.2(16)
O2B	16.2(19)	14.3(19)	15.9(19)	-1.5(15)	1.9(14)	-0.3(14)
O3B	12.8(19)	19(2)	30(2)	-2.8(18)	2.5(15)	0.3(15)
C1B	19(3)	27(3)	19(3)	4(2)	-3(2)	-5(2)
C2B	27(3)	27(3)	16(3)	-6(2)	5(2)	-5(2)
C3B	26(3)	30(4)	17(3)	-6(3)	7(2)	-5(2)
C4B	26(3)	40(4)	12(3)	8(3)	3(2)	-2(3)
C5B	18(3)	18(3)	12(3)	-1(2)	4(2)	-2(2)
C6B	10(2)	16(3)	19(3)	3(2)	2(2)	-4(2)
C7B	12(3)	22(3)	19(3)	1(2)	1(2)	1(2)
C8B	11(2)	14(3)	18(3)	2(2)	3(2)	-0.1(19)
C9B	8(2)	17(3)	21(3)	1(2)	2(2)	0.4(19)
C10B	10(3)	24(3)	17(3)	4(2)	0(2)	0(2)
C11B	14(3)	16(3)	21(3)	-4(2)	6(2)	-4(2)
C12B	16(3)	18(3)	23(3)	1(2)	11(2)	3(2)
C13B	21(3)	19(3)	16(3)	-4(2)	7(2)	2(2)
C14B	10(2)	13(3)	22(3)	-1(2)	5(2)	-0.2(19)
C15B	20(3)	24(3)	19(3)	0(2)	7(2)	2(2)
C16B	34(3)	26(3)	16(3)	0(3)	4(2)	4(3)
C17B	24(3)	17(3)	20(3)	0(2)	8(2)	0(2)
C18B	20(3)	17(3)	16(3)	0(2)	6(2)	0(2)
C19B	15(3)	28(3)	23(3)	7(3)	0(2)	1(2)
C20B	35(3)	14(3)	21(3)	3(2)	11(2)	4(2)
C21B	36(3)	30(4)	25(3)	3(3)	18(3)	10(3)
C22B	35(3)	19(3)	19(3)	0(2)	10(2)	3(2)
C23B	37(4)	23(3)	29(3)	1(3)	12(3)	-1(3)
C24B	52(4)	21(3)	17(3)	-2(3)	4(3)	-3(3)
C25B	53(4)	27(4)	19(3)	-3(3)	7(3)	-8(3)
C26B	68(5)	62(6)	29(4)	-17(4)	26(4)	-24(4)
C27B	53(5)	30(4)	33(4)	-9(3)	-3(3)	0(3)
C28B	42(4)	40(4)	35(4)	3(3)	-1(3)	1(3)
O1C	11(2)	37(3)	34(2)	-12(2)	5.0(17)	-4.2(17)
O2C	14.1(19)	14(2)	18.9(19)	-0.2(15)	6.7(14)	0.1(14)
O3C	11.5(18)	25(2)	21(2)	-4.1(17)	8.8(15)	-3.9(15)
C1C	18(3)	29(3)	18(3)	-1(2)	5(2)	-6(2)
C2C	27(3)	25(3)	19(3)	2(2)	2(2)	-3(2)

C3C	26(3)	24(3)	19(3)	-3(2)	0(2)	-1(2)
C4C	19(3)	35(4)	24(3)	-9(3)	4(2)	-3(2)
C5C	15(3)	18(3)	24(3)	-4(2)	6(2)	-1(2)
C6C	11(3)	17(3)	29(3)	-2(2)	5(2)	-3(2)
C7C	14(3)	22(3)	20(3)	1(2)	8(2)	3(2)
C8C	7(2)	13(3)	24(3)	2(2)	4(2)	0.5(19)
C9C	15(3)	13(3)	20(3)	-3(2)	8(2)	-2(2)
C10C	17(3)	16(3)	18(3)	-5(2)	7(2)	-1(2)
C11C	12(3)	17(3)	22(3)	0(2)	6(2)	0(2)
C12C	12(3)	19(3)	19(3)	-2(2)	4(2)	1(2)
C13C	16(3)	18(3)	16(3)	2(2)	4(2)	2(2)
C14C	9(3)	15(3)	22(3)	2(2)	5(2)	-1.4(19)
C15C	16(3)	24(3)	25(3)	2(2)	5(2)	5(2)
C16C	23(3)	25(3)	25(3)	1(3)	7(2)	1(2)
C17C	21(3)	19(3)	20(3)	-2(2)	5(2)	2(2)
C18C	16(3)	20(3)	21(3)	0(2)	7(2)	0(2)
C19C	18(3)	25(3)	28(3)	-8(3)	6(2)	1(2)
C20C	27(3)	18(3)	19(3)	-2(2)	5(2)	3(2)
C21C	24(3)	24(3)	25(3)	-1(3)	1(2)	-1(2)
C22C	24(3)	20(3)	21(3)	-4(2)	1(2)	3(2)
C23C	28(3)	25(3)	18(3)	-3(3)	5(2)	1(2)
C24C	43(4)	25(3)	16(3)	-3(3)	2(3)	1(3)
C25C	43(4)	39(4)	22(3)	-6(3)	12(3)	-1(3)
C26C	39(4)	59(5)	29(4)	-6(3)	5(3)	5(4)
C27C	50(5)	51(5)	26(4)	-4(3)	11(3)	1(4)
C28C	50(5)	39(4)	36(4)	-14(3)	8(3)	-11(3)
O1D	16(2)	39(3)	31(2)	-8(2)	4.0(17)	-1.0(18)
O2D	15.8(19)	15(2)	22(2)	1.9(16)	4.2(15)	-0.4(14)
O3D	15(2)	30(2)	32(2)	-4.0(19)	8.4(17)	-1.3(16)
C1D	27(3)	32(4)	20(3)	-4(3)	8(2)	-5(3)
C2D	30(3)	30(4)	20(3)	3(3)	3(2)	-7(3)
C3D	23(3)	33(4)	21(3)	0(3)	2(2)	-2(3)
C4D	26(3)	36(4)	21(3)	-10(3)	1(2)	-6(3)
C5D	23(3)	24(3)	16(3)	-3(2)	3(2)	-1(2)
C6D	14(3)	21(3)	26(3)	-2(2)	3(2)	0(2)
C7D	13(3)	25(3)	24(3)	1(2)	3(2)	4(2)
C8D	18(3)	18(3)	16(3)	2(2)	7(2)	0(2)
C9D	17(3)	16(3)	18(3)	0(2)	6(2)	3(2)
C10D	12(3)	24(3)	20(3)	0(2)	7(2)	0(2)
C11D	11(3)	24(3)	23(3)	-2(2)	3(2)	2(2)
C12D	18(3)	25(3)	20(3)	-2(2)	0(2)	2(2)
C13D	22(3)	18(3)	22(3)	-2(2)	1(2)	3(2)
C14D	16(3)	19(3)	20(3)	2(2)	4(2)	2(2)
C15D	19(3)	34(4)	20(3)	1(3)	5(2)	6(2)
C16D	34(4)	31(4)	19(3)	1(3)	6(3)	8(3)
C17D	27(3)	23(3)	20(3)	-1(2)	2(2)	2(2)
C18D	24(3)	19(3)	25(3)	0(2)	1(2)	-1(2)
C19D	23(3)	23(3)	31(3)	-9(3)	9(2)	-1(2)
C20D	44(4)	23(3)	18(3)	-2(3)	-1(3)	1(3)
C21D	40(4)	26(4)	34(4)	0(3)	-11(3)	5(3)
C22D	54(5)	25(4)	20(3)	-2(3)	-3(3)	-4(3)
C23D	61(5)	20(3)	24(3)	-2(3)	0(3)	-11(3)
C24D	84(6)	46(5)	16(3)	-6(3)	5(4)	-23(4)
C25D	81(6)	32(4)	20(3)	-9(3)	12(3)	-14(4)
C26D	98(8)	50(5)	24(4)	-4(4)	15(4)	-5(5)
C27D	96(8)	71(7)	26(4)	-1(4)	1(4)	13(6)
C28D	160(12)	68(7)	40(5)	-33(5)	42(6)	-64(8)

Tabelle 20. Bindungslängen für 124.

Atom	Atom	Länge/Å	Atom	Atom	Länge/Å
O1A	C6A	1.410(7)	O1C	C6C	1.416(7)
O2A	C8A	1.480(7)	O2C	C8C	1.482(6)
O2A	C9A	1.463(7)	O2C	C9C	1.459(7)
O3A	C11A	1.430(7)	O3C	C11C	1.429(6)
C1A	C2A	1.545(9)	C1C	C2C	1.538(9)
C1A	C10A	1.543(9)	C1C	C10C	1.558(8)
C2A	C3A	1.515(9)	C2C	C3C	1.524(8)
C3A	C4A	1.519(9)	C3C	C4C	1.500(9)
C3A	C5A	1.523(9)	C3C	C5C	1.504(9)
C4A	C5A	1.525(8)	C4C	C5C	1.507(8)
C5A	C6A	1.498(8)	C5C	C6C	1.503(7)
C5A	C10A	1.536(8)	C5C	C10C	1.536(8)
C6A	C7A	1.528(8)	C6C	C7C	1.522(8)
C7A	C8A	1.507(7)	C7C	C8C	1.508(8)
C8A	C9A	1.495(8)	C8C	C9C	1.503(7)
C8A	C14A	1.498(7)	C8C	C14C	1.494(8)
C9A	C10A	1.540(8)	C9C	C10C	1.535(8)
C9A	C11A	1.527(8)	C9C	C11C	1.524(8)
C10A	C19A	1.548(8)	C10C	C19C	1.546(8)
C11A	C12A	1.524(9)	C11C	C12C	1.514(8)
C12A	C13A	1.517(9)	C12C	C13C	1.535(7)
C13A	C14A	1.532(7)	C13C	C14C	1.522(8)
C13A	C17A	1.558(9)	C13C	C17C	1.553(8)
C13A	C18A	1.544(9)	C13C	C18C	1.543(8)
C14A	C15A	1.322(9)	C14C	C15C	1.330(8)
C15A	C16A	1.503(8)	C15C	C16C	1.503(9)
C16A	C17A	1.558(10)	C16C	C17C	1.542(8)
C17A	C20A	1.531(8)	C17C	C20C	1.537(8)
C20A	C21A	1.514(12)	C20C	C21C	1.528(8)
C20A	C22A	1.511(11)	C20C	C22C	1.517(8)
C22A	C23A	1.317(11)	C22C	C23C	1.318(8)
C23A	C24A	1.448(11)	C23C	C24C	1.512(8)
C24A	C25A	1.545(11)	C24C	C25C	1.547(10)
C24A	C28A	1.558(14)	C24C	C28C	1.523(10)
C25A	C26A	1.485(11)	C25C	C26C	1.516(11)
C25A	C27A	1.508(12)	C25C	C27C	1.541(9)
O1B	C6B	1.418(6)	O1D	C6D	1.431(7)
O2B	C8B	1.474(6)	O2D	C8D	1.475(6)
O2B	C9B	1.462(7)	O2D	C9D	1.458(7)
O3B	C11B	1.422(7)	O3D	C11D	1.437(7)
C1B	C2B	1.546(8)	C1D	C2D	1.521(9)
C1B	C10B	1.556(8)	C1D	C10D	1.542(8)
C2B	C3B	1.510(8)	C2D	C3D	1.528(9)
C3B	C4B	1.516(9)	C3D	C4D	1.507(9)
C3B	C5B	1.508(8)	C3D	C5D	1.519(9)
C4B	C5B	1.513(7)	C4D	C5D	1.511(8)
C5B	C6B	1.509(7)	C5D	C6D	1.500(8)
C5B	C10B	1.533(7)	C5D	C10D	1.535(8)
C6B	C7B	1.532(8)	C6D	C7D	1.516(8)
C7B	C8B	1.524(7)	C7D	C8D	1.519(8)
C8B	C9B	1.497(7)	C8D	C9D	1.502(7)
C8B	C14B	1.485(7)	C8D	C14D	1.488(8)
C9B	C10B	1.534(7)	C9D	C10D	1.550(8)
C9B	C11B	1.536(7)	C9D	C11D	1.532(8)
C10B	C19B	1.552(8)	C10D	C19D	1.542(8)
C11B	C12B	1.513(8)	C11D	C12D	1.515(8)
C12B	C13B	1.541(8)	C12D	C13D	1.532(8)
C13B	C14B	1.517(7)	C13D	C14D	1.516(8)

C13B	C17B	1.556(8)	C13D	C17D	1.548(8)
C13B	C18B	1.539(8)	C13D	C18D	1.550(8)
C14B	C15B	1.339(8)	C14D	C15D	1.329(8)
C15B	C16B	1.495(8)	C15D	C16D	1.497(9)
C16B	C17B	1.540(9)	C16D	C17D	1.549(9)
C17B	C20B	1.544(8)	C17D	C20D	1.541(9)
C20B	C21B	1.526(9)	C20D	C21D	1.524(10)
C20B	C22B	1.495(8)	C20D	C22D	1.516(9)
C22B	C23B	1.320(9)	C22D	C23D	1.317(10)
C23B	C24B	1.500(9)	C23D	C24D	1.514(10)
C24B	C25B	1.551(9)	C24D	C25D	1.541(13)
C24B	C28B	1.516(10)	C24D	C28D	1.523(12)
C25B	C26B	1.506(11)	C25D	C26D	1.531(10)
C25B	C27B	1.540(10)	C25D	C27D	1.527(13)

Tabelle 21. Bindungswinkel für 124.

Atom	Atom	Atom	Winkel/°	Atom	Atom	Atom	Winkel/°
C9A	O2A	C8A	61.1(4)	C9C	O2C	C8C	61.5(3)
C10A	C1A	C2A	108.0(5)	C2C	C1C	C10C	107.4(4)
C3A	C2A	C1A	104.3(5)	C3C	C2C	C1C	103.9(5)
C2A	C3A	C4A	117.2(5)	C4C	C3C	C2C	117.4(5)
C2A	C3A	C5A	108.4(5)	C4C	C3C	C5C	60.3(4)
C4A	C3A	C5A	60.2(4)	C5C	C3C	C2C	108.4(5)
C3A	C4A	C5A	60.1(4)	C3C	C4C	C5C	60.0(4)
C3A	C5A	C4A	59.8(4)	C3C	C5C	C4C	59.7(4)
C3A	C5A	C10A	108.8(5)	C3C	C5C	C10C	109.4(5)
C4A	C5A	C10A	115.8(5)	C4C	C5C	C10C	116.0(4)
C6A	C5A	C3A	120.1(5)	C6C	C5C	C3C	122.2(5)
C6A	C5A	C4A	121.2(5)	C6C	C5C	C4C	120.8(5)
C6A	C5A	C10A	117.5(5)	C6C	C5C	C10C	116.4(5)
O1A	C6A	C5A	112.3(5)	O1C	C6C	C5C	110.9(5)
O1A	C6A	C7A	112.2(5)	O1C	C6C	C7C	111.4(4)
C5A	C6A	C7A	108.4(5)	C5C	C6C	C7C	108.9(5)
C8A	C7A	C6A	110.5(4)	C8C	C7C	C6C	112.2(4)
O2A	C8A	C7A	114.3(4)	O2C	C8C	C7C	113.7(4)
O2A	C8A	C9A	58.9(3)	O2C	C8C	C9C	58.5(3)
O2A	C8A	C14A	113.0(4)	O2C	C8C	C14C	113.3(4)
C9A	C8A	C7A	121.2(5)	C9C	C8C	C7C	120.9(5)
C9A	C8A	C14A	118.5(5)	C14C	C8C	C7C	116.7(4)
C14A	C8A	C7A	116.6(5)	C14C	C8C	C9C	118.9(4)
O2A	C9A	C8A	60.1(3)	O2C	C9C	C8C	60.0(3)
O2A	C9A	C10A	114.7(5)	O2C	C9C	C10C	114.8(4)
O2A	C9A	C11A	112.1(5)	O2C	C9C	C11C	111.6(4)
C8A	C9A	C10A	120.7(5)	C8C	C9C	C10C	120.2(5)
C8A	C9A	C11A	119.1(5)	C8C	C9C	C11C	118.1(5)
C11A	C9A	C10A	116.4(5)	C11C	C9C	C10C	117.7(4)
C1A	C10A	C19A	111.2(5)	C5C	C10C	C1C	102.7(4)
C5A	C10A	C1A	103.6(5)	C5C	C10C	C19C	110.8(5)
C5A	C10A	C9A	111.2(4)	C9C	C10C	C1C	112.3(5)
C5A	C10A	C19A	109.3(5)	C9C	C10C	C5C	112.0(4)
C9A	C10A	C1A	112.3(5)	C9C	C10C	C19C	108.5(5)
C9A	C10A	C19A	109.1(5)	C19C	C10C	C1C	110.5(4)
O3A	C11A	C9A	110.7(5)	O3C	C11C	C9C	110.9(4)
O3A	C11A	C12A	110.8(5)	O3C	C11C	C12C	109.5(4)
C12A	C11A	C9A	114.4(5)	C12C	C11C	C9C	115.5(4)
C13A	C12A	C11A	113.2(5)	C11C	C12C	C13C	113.5(5)
C12A	C13A	C14A	108.5(5)	C12C	C13C	C17C	116.3(5)
C12A	C13A	C17A	115.7(5)	C12C	C13C	C18C	109.8(4)
C12A	C13A	C18A	111.0(5)	C14C	C13C	C12C	108.3(4)
C14A	C13A	C17A	100.5(5)	C14C	C13C	C17C	101.2(4)

C14A	C13A	C18A	108.2(5)	C14C	C13C	C18C	108.4(5)
C18A	C13A	C17A	112.0(5)	C18C	C13C	C17C	112.2(5)
C8A	C14A	C13A	120.4(5)	C8C	C14C	C13C	121.1(4)
C15A	C14A	C8A	128.0(5)	C15C	C14C	C8C	127.4(5)
C15A	C14A	C13A	111.5(5)	C15C	C14C	C13C	111.5(5)
C14A	C15A	C16A	112.2(5)	C14C	C15C	C16C	111.2(5)
C15A	C16A	C17A	102.0(5)	C15C	C16C	C17C	102.8(4)
C16A	C17A	C13A	103.9(5)	C16C	C17C	C13C	103.6(5)
C20A	C17A	C13A	117.2(6)	C20C	C17C	C13C	118.4(5)
C20A	C17A	C16A	114.5(6)	C20C	C17C	C16C	113.7(5)
C21A	C20A	C17A	113.0(6)	C21C	C20C	C17C	112.4(5)
C22A	C20A	C17A	111.1(6)	C22C	C20C	C17C	111.4(5)
C22A	C20A	C21A	110.1(6)	C22C	C20C	C21C	109.0(5)
C23A	C22A	C20A	124.1(7)	C23C	C22C	C20C	124.1(6)
C22A	C23A	C24A	128.3(7)	C22C	C23C	C24C	127.4(6)
C23A	C24A	C25A	111.3(7)	C23C	C24C	C25C	110.0(5)
C23A	C24A	C28A	108.0(6)	C23C	C24C	C28C	113.5(6)
C25A	C24A	C28A	114.1(7)	C28C	C24C	C25C	113.7(6)
C26A	C25A	C24A	112.0(7)	C26C	C25C	C24C	113.9(6)
C26A	C25A	C27A	110.1(6)	C26C	C25C	C27C	110.4(6)
C27A	C25A	C24A	112.5(7)	C27C	C25C	C24C	111.3(6)
C9B	O2B	C8B	61.3(3)	C9D	O2D	C8D	61.6(3)
C2B	C1B	C10B	107.5(4)	C2D	C1D	C10D	108.3(5)
C3B	C2B	C1B	105.3(5)	C1D	C2D	C3D	104.7(5)
C2B	C3B	C4B	117.2(5)	C4D	C3D	C2D	116.1(5)
C5B	C3B	C2B	108.1(5)	C4D	C3D	C5D	59.9(4)
C5B	C3B	C4B	60.0(4)	C5D	C3D	C2D	107.6(5)
C5B	C4B	C3B	59.7(4)	C3D	C4D	C5D	60.4(4)
C3B	C5B	C4B	60.2(4)	C3D	C5D	C10D	109.1(5)
C3B	C5B	C6B	120.4(5)	C4D	C5D	C3D	59.6(4)
C3B	C5B	C10B	110.0(5)	C4D	C5D	C10D	115.2(5)
C4B	C5B	C10B	115.8(5)	C6D	C5D	C3D	122.3(5)
C6B	C5B	C4B	120.4(5)	C6D	C5D	C4D	121.1(5)
C6B	C5B	C10B	117.3(4)	C6D	C5D	C10D	116.8(5)
O1B	C6B	C5B	111.8(4)	O1D	C6D	C5D	110.0(5)
O1B	C6B	C7B	111.8(4)	O1D	C6D	C7D	111.0(4)
C5B	C6B	C7B	108.1(4)	C5D	C6D	C7D	109.4(5)
C8B	C7B	C6B	110.6(4)	C6D	C7D	C8D	112.2(4)
O2B	C8B	C7B	114.0(4)	O2D	C8D	C7D	113.6(4)
O2B	C8B	C9B	59.0(3)	O2D	C8D	C9D	58.6(3)
O2B	C8B	C14B	113.9(4)	O2D	C8D	C14D	114.3(5)
C9B	C8B	C7B	120.2(4)	C9D	C8D	C7D	120.4(5)
C14B	C8B	C7B	116.5(4)	C14D	C8D	C7D	116.2(4)
C14B	C8B	C9B	119.3(4)	C14D	C8D	C9D	119.6(5)
O2B	C9B	C8B	59.7(3)	O2D	C9D	C8D	59.7(3)
O2B	C9B	C10B	115.3(4)	O2D	C9D	C10D	114.8(4)
O2B	C9B	C11B	110.8(4)	O2D	C9D	C11D	111.7(5)
C8B	C9B	C10B	121.6(4)	C8D	C9D	C10D	121.0(5)
C8B	C9B	C11B	117.6(4)	C8D	C9D	C11D	117.3(5)
C10B	C9B	C11B	117.3(4)	C11D	C9D	C10D	117.8(4)
C5B	C10B	C1B	103.3(4)	C1D	C10D	C9D	111.8(5)
C5B	C10B	C9B	111.3(4)	C5D	C10D	C1D	103.3(5)
C5B	C10B	C19B	109.9(5)	C5D	C10D	C9D	111.0(4)
C9B	C10B	C1B	112.1(5)	C5D	C10D	C19D	111.1(5)
C9B	C10B	C19B	108.8(4)	C19D	C10D	C1D	111.2(5)
C19B	C10B	C1B	111.4(4)	C19D	C10D	C9D	108.4(5)
O3B	C11B	C9B	110.9(4)	O3D	C11D	C9D	110.2(5)
O3B	C11B	C12B	110.9(4)	O3D	C11D	C12D	109.2(5)
C12B	C11B	C9B	115.2(4)	C12D	C11D	C9D	115.4(4)
C11B	C12B	C13B	112.4(4)	C11D	C12D	C13D	113.7(5)
C12B	C13B	C17B	115.3(5)	C12D	C13D	C17D	116.3(5)
C14B	C13B	C12B	108.1(4)	C12D	C13D	C18D	109.8(5)

C14B	C13B	C17B	101.2(4)	C14D	C13D	C12D	108.4(5)
C14B	C13B	C18B	108.8(4)	C14D	C13D	C17D	101.5(5)
C18B	C13B	C12B	110.6(5)	C14D	C13D	C18D	108.1(5)
C18B	C13B	C17B	112.3(5)	C17D	C13D	C18D	112.1(5)
C8B	C14B	C13B	121.0(4)	C8D	C14D	C13D	121.1(5)
C15B	C14B	C8B	127.4(5)	C15D	C14D	C8D	127.1(5)
C15B	C14B	C13B	111.6(5)	C15D	C14D	C13D	111.8(5)
C14B	C15B	C16B	110.5(5)	C14D	C15D	C16D	110.8(5)
C15B	C16B	C17B	103.8(5)	C15D	C16D	C17D	103.3(5)
C16B	C17B	C13B	103.0(4)	C13D	C17D	C16D	103.2(5)
C16B	C17B	C20B	113.8(5)	C20D	C17D	C13D	118.8(5)
C20B	C17B	C13B	118.3(5)	C20D	C17D	C16D	113.7(5)
C21B	C20B	C17B	112.3(5)	C21D	C20D	C17D	112.1(5)
C22B	C20B	C17B	110.0(5)	C22D	C20D	C17D	111.0(5)
C22B	C20B	C21B	110.2(5)	C22D	C20D	C21D	109.5(6)
C23B	C22B	C20B	124.8(6)	C23D	C22D	C20D	124.0(6)
C22B	C23B	C24B	125.9(6)	C22D	C23D	C24D	127.6(7)
C23B	C24B	C25B	112.6(6)	C23D	C24D	C25D	110.3(6)
C23B	C24B	C28B	110.6(5)	C23D	C24D	C28D	112.8(6)
C28B	C24B	C25B	112.3(5)	C28D	C24D	C25D	114.9(9)
C26B	C25B	C24B	110.9(5)	C26D	C25D	C24D	112.4(7)
C26B	C25B	C27B	110.8(7)	C27D	C25D	C24D	113.3(7)
C27B	C25B	C24B	113.0(6)	C27D	C25D	C26D	111.2(8)

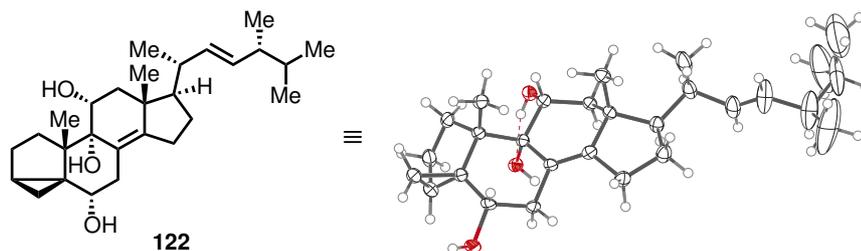
Tabelle 22. Wasserstoffkoordinaten ($\text{\AA} \times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **124**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H1A	-4296.57	3277.26	10990.99	41
H3A	3886.77	4312.92	10742.65	44
H1AA	2635.99	4274.34	11331.09	33
H1AB	2469.02	3709.74	11692.61	33
H2AA	735.91	4558.72	11902.17	32
H2AB	286.34	4873.67	11447.83	32
H3AA	-2184.08	4181.74	11526.9	30
H4AA	-1887.23	2939.23	11781.33	33
H4AB	151.29	3064.57	11889.77	33
H6A	-1692.19	2659.42	10814.12	24
H7AA	-3056.63	3534.06	10376.29	22
H7AB	-2606.37	4143.93	10713.9	22
H11A	2779.15	3019.94	10505.1	29
H12A	2494.04	4321.23	10047.33	30
H12B	3486.09	3617.23	9939.37	30
H15A	-2882.9	4076.18	9758.38	31
H16A	-1691.74	4274.35	9104.85	35
H16B	-1750.86	3411.04	9146.17	35
H17A	1005.17	4349.48	9381.38	35
H18A	1924.35	2504.03	9688.76	39
H18B	-58.6	2520.27	9615.5	39
H18C	868.81	2504.1	10070.52	39
H19A	1374.69	2347.65	10988.92	43
H19B	1852.06	2493.57	11466.25	43
H19C	3082.55	2740.27	11145.99	43
H20A	1230.67	2958.25	9029.87	47
H21A	3815.35	3423.14	8837.9	72
H21B	3808.79	3260.23	9314.46	72
H21C	3633.44	4068.64	9150.34	72
H22A	880.61	4266.24	8560.69	49
H23A	-91.82	2874.43	8379.07	54
H24A	-89.5	4074.44	7856.18	56
H25A	395	2598.77	7646.83	49

H26A	71.98	3778.93	7105.89	80
H26B	-1153.07	3104.85	7102.23	80
H26C	691.65	3000.1	6984.59	80
H27A	3005.38	2944.37	7483.39	73
H27B	2839.77	3109.57	7953.54	73
H27C	2686.67	3748.74	7626.82	73
H28A	-2589.44	2969.56	7790.1	98
H28B	-2676.24	3708.43	7540.53	98
H28C	-2814.31	3713.16	8021.05	98
H1B	648.58	3445.53	5921.51	33
H3B	8915.35	4559.41	5665.82	31
H1BA	7602.71	3993.45	6634.97	26
H1BB	7666.29	4562.91	6270.75	26
H2BA	5861.16	4810.13	6869.32	28
H2BB	5348.13	5142.81	6422	28
H3BA	2908.09	4446.87	6511.15	29
H4BA	5277.58	3320.8	6845.75	31
H4BB	3233.98	3195.91	6749.14	31
H6B	3287.67	2932.71	5788.47	18
H7BA	1901.24	3816.1	5355.61	21
H7BB	2407.38	4425.33	5690.16	21
H11B	7720.29	3281.06	5438.27	20
H12C	8388.75	3875.69	4872.13	22
H12D	7414	4581.5	4986.06	22
H15B	1998.74	4342.32	4732.28	25
H16C	3145.85	4523.63	4072.93	31
H16D	3078.71	3662.76	4119.92	31
H17B	5848.5	4594.06	4324.39	24
H18D	5624.65	2765.64	5019.57	26
H18E	6863.99	2760.04	4674.88	26
H18F	4901.98	2769.43	4547.22	26
H19D	6456.91	2630.52	5924.22	33
H19E	6820.75	2741.04	6407.57	33
H19F	8132.87	3014.67	6114.27	33
H20B	5964.07	3195.3	3963.61	27
H21D	8543.43	3604.07	3758.33	44
H21E	8600.06	3538.16	4243.82	44
H21F	8405.93	4309.66	4029.72	44
H22B	5610.09	4518.09	3513	28
H23B	4538.38	3139.67	3311.98	35
H24B	4142.4	4450.15	2857.13	36
H25B	4356.66	3871.63	2244.04	39
H26D	6859.6	4239.96	2626.62	77
H26E	7129.41	3609.43	2310.83	77
H26F	7139.83	3432.64	2786.28	77
H27D	4993.94	2633.6	2192.64	59
H27E	3218.95	2738.86	2352.09	59
H27F	4793.71	2528.03	2666.43	59
H28D	1832.41	3299.57	2832.97	59
H28E	1638.48	3961.72	2521.65	59
H28F	1570.8	4094.28	2999.21	59
H1C	14981.49	6594.27	6285.15	41
H3C	6159.05	5730.02	5794.67	28
H1CA	8404.83	6343.76	6882.16	25
H1CB	7841.41	5797.11	6515.23	25
H2CA	9958.26	5382.59	7122	28
H2CB	10095.6	5073.03	6670.39	28
H3CA	12803.73	5633.89	6831.4	28
H4CA	12945.05	6871.45	7079.28	31
H4CB	10922.46	6847.19	7129.6	31
H6C	12386	7210.36	6121.49	22
H7CA	13269.82	6333.79	5683.88	22

H7CB	12935.83	5708.47	5997.67	22
H11C	7550.48	6975.88	5669.37	20
H12E	6469.14	6404.72	5087.63	20
H12F	7399.47	5670.6	5220.97	20
H15C	12699.52	5736.81	5062.52	26
H16E	11130.99	5580.56	4375.83	29
H16F	11347.88	6439.62	4417.06	29
H17C	8571.56	5586.98	4585.67	24
H18G	9369.24	7432.15	5270.02	28
H18H	8032.81	7453.31	4874.01	28
H18I	9966.39	7391.26	4824.19	28
H19G	9372.43	7613.22	6162.34	35
H19H	9250.79	7530.69	6641.34	35
H19I	7712.96	7307.23	6318.71	35
H20C	8421.31	6967.2	4201.25	25
H21G	5630.38	6636.05	3963.53	37
H21H	5914.3	6719.45	4449.68	37
H21I	5833.93	5937.08	4247.35	37
H22C	8194.65	5621.97	3760.34	26
H23C	9399.84	6952.88	3570.68	28
H24C	8979	6485.72	2897.63	33
H25C	11723.3	6760.27	3140.48	41
H26G	12271.54	5927.02	3669.95	64
H26H	13683.7	5897.88	3368.53	64
H26I	12283.31	5289.42	3344.69	64
H27G	13011.29	6203.5	2628.04	62
H27H	11130.73	6368.31	2451.45	62
H27I	11669.25	5570.29	2589.61	62
H28G	9344	5086.93	3241.99	62
H28H	9225.4	5248.26	2762.65	62
H28I	7678.07	5416.28	3008.4	62
H1D	9925.28	6320.01	1300.29	43
H3D	1093.09	5492.17	795.44	38
H1DA	3321.02	6127.35	1883.54	31
H1DB	2794.66	5573.38	1518.37	31
H2DA	4993.85	4852.71	1694.33	32
H2DB	4859.26	5191.48	2139.05	32
H3DA	7734.26	5397.94	1845.79	31
H4DA	7889.25	6650.72	2083.02	33
H4DB	5866.6	6631.6	2132.9	33
H6D	7340.62	6973.52	1122.78	24
H7DA	7884.98	5470.64	1006.09	24
H7DB	8210.66	6092.46	689.43	24
H11D	2489.33	6740.31	668.09	23
H12G	1426.66	6154.67	88.05	25
H12H	2349.33	5422.77	229.41	25
H15D	7666.98	5490.65	78.57	29
H16G	6102.86	5302.37	-605.19	34
H16H	6320.59	6162.25	-574.85	34
H17D	3525.26	5321.36	-403.2	28
H18J	4349.84	7182.44	266.18	34
H18K	3000.05	7198.55	-127.28	34
H18L	4928.75	7129.3	-181.14	34
H19J	4269.14	7373.05	1151.55	38
H19K	4261.5	7323.6	1636.08	38
H19L	2660.1	7082.86	1338.92	38
H20D	3391.51	6691.9	-800.66	34
H21J	607.65	6367.37	-1035.65	52
H21K	884.67	6442.16	-548.99	52
H21L	801.95	5663.39	-755.75	52
H22D	3215.75	5329.3	-1224.56	40
H23D	4351.74	6662.85	-1431.23	43

H24D	3945.06	6166.33	-2097.97	58
H25D	6649.62	6494.12	-1859.43	53
H26J	7958.23	6015.21	-2375.31	85
H26K	6037.08	6070.69	-2546.61	85
H26L	6818.22	5311.73	-2400.69	85
H27J	7314.08	5691.48	-1324.46	97
H27K	8703.46	5657.03	-1631.92	97
H27L	7335.36	5036.87	-1638.48	97
H28J	2754.6	5073.93	-1911.73	130
H28K	4572.72	4771.9	-1767.26	130
H28L	4051.86	4963.15	-2237.67	130

(22E)-3 α ,5-Cyclo-5 α -ergosta-8(14),22-dien-6 α ,9,11 α -triol (**122**)**Tabelle 23.** Kristall- und Strukturdaten von **122**.

Summenformel	C ₂₈ H ₄₄ O ₃
Molmasse	428.65
Temperatur/K	172.55
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	P3 ₂
a/Å	17.4837(14)
b/Å	17.4837(14)
c/Å	29.713(3)
α /°	90
β /°	90
γ /°	120
Volumen/Å ³	7865.9(14)
Z	12
$\rho_{\text{ber.}}$ /g/cm ³	1.151
μ /mm ⁻¹	0.075
F(000)	2904.0
Kristallgröße/mm ³	0.52 × 0.5 × 0.2
Strahlung	MoK α (λ =0.71073)
2 Θ -Bereich der Datensammlung/°	4.66 to 50.71
Bereich der Indizes	-21 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 21, -35 ≤ l ≤ 35
Anzahl gemessene Reflexe	97166
Unabhängige Reflexe	19170 [R _{int} = 0.0456, R _{sigma} = 0.0355]
Reflexe/festgehalten/Parameter	19170/1/1153
Goodness-of-fit gegen F ²	1.001
R-Wert [I>=2 σ (I)]	R ₁ = 0.0408, wR ₂ = 0.0862
R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0.0524, wR ₂ = 0.0911
Größte und kleinste Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.18/-0.18
Flack-Parameter	0.0(2)

Tabelle 24. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und equivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **122**. U_{eq} ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U _{eq}
C5C	10344.4(17)	6963.7(18)	5826.7(9)	20.7(6)
C4C	11218.3(18)	7109.6(19)	6006.3(10)	28.6(7)
C3C	10833.9(18)	6587.0(19)	5582.0(10)	26.6(6)
C2C	10333.1(19)	5594.8(19)	5642.9(11)	29.1(7)
C1C	9713.4(18)	5437.0(18)	6039.4(10)	25.3(6)
C10C	9510.5(17)	6205.0(17)	6042.4(9)	19.2(6)
C9C	8690.5(17)	6004.5(17)	5745.8(8)	17.3(5)
C8C	8655.1(17)	6837.9(17)	5652.6(8)	18.4(6)
C7C	9467.3(17)	7540.1(17)	5418.5(9)	20.9(6)
C6C	10311.3(17)	7770.2(17)	5675.4(9)	21.3(6)
C11C	7797.3(17)	5248.5(17)	5937.7(9)	19.1(6)
C12C	7003.4(17)	5320.6(17)	5794.5(9)	19.5(6)

C13C	7086.8(17)	6203.4(17)	5930.9(9)	19.7(6)
C17C	6397.2(18)	6401.6(18)	5710.3(10)	24.1(6)
C16C	6882(2)	7412.4(19)	5683.7(11)	30.8(7)
C15C	7841.2(19)	7697.0(19)	5585.2(10)	28.8(7)
C14C	7952.2(18)	6924.5(17)	5732.9(9)	20.3(6)
C19C	9397.0(18)	6459.9(19)	6521.4(9)	25.1(6)
C18C	7085.5(19)	6294.9(19)	6448.0(9)	25.1(6)
C20C	5480.2(19)	6021(2)	5931.7(11)	30.2(7)
C22C	4928(2)	6328(2)	5689.9(13)	39.3(8)
C23C	4529(3)	6715(3)	5873.2(17)	62.9(12)
C24C	3898(3)	6946(3)	5651(2)	83.6(17)
C25C	2917(4)	6293(5)	5781(2)	101(2)
C27C	2617(4)	5389(5)	5591(3)	145(3)
C21C	4963(2)	5009(2)	5948.7(14)	45.5(9)
C28C	4167(6)	7903(5)	5748(3)	171(4)
C26C	2760(5)	6266(7)	6284(3)	171(4)
C5B	5334.6(18)	1878.3(18)	5883.0(9)	22.3(6)
C4B	6188.4(19)	1995(2)	6070.3(10)	30.7(7)
C3B	5824.2(19)	1503(2)	5635.8(10)	30.3(7)
C2B	5308(2)	513(2)	5673.4(12)	35.7(7)
C1B	4662(2)	328.2(19)	6064.2(11)	31.5(7)
C10B	4479.8(18)	1109.3(18)	6079.3(9)	23.9(6)
C9B	3679.4(18)	951.9(18)	5777.5(9)	20.5(6)
C8B	3671.2(17)	1809.0(17)	5722.6(9)	20.2(6)
C7B	4492.4(17)	2520.3(18)	5498.4(9)	22.4(6)
C6B	5334.1(17)	2709.1(18)	5741.9(9)	20.7(6)
C11B	2783.9(18)	190.6(18)	5952.1(10)	25.1(6)
C12B	2007.1(19)	302.3(18)	5829.7(10)	27.0(7)
C13B	2102.5(19)	1169.7(19)	6000.6(10)	29.1(7)
C17B	1464.7(19)	1431(2)	5774.8(11)	31.9(7)
C16B	1945(2)	2439(2)	5817.3(15)	48.9(10)
C15B	2925(2)	2736(2)	5762.3(16)	51.2(10)
C14B	2989.1(19)	1910.4(18)	5835.4(10)	27.5(7)
C19B	4339(2)	1311(2)	6566.3(9)	32.0(7)
C18B	2040(2)	1178(2)	6517.7(11)	42.5(8)
C20B	499(2)	990(2)	5939.8(11)	34.4(7)
C22B	-1(2)	1359(2)	5701.5(12)	37.2(8)
C23B	-416(2)	1728(2)	5890.6(13)	44.2(9)
C24B	-996(3)	2011(3)	5663.4(14)	53.4(10)
C25B	-1983(3)	1392(3)	5776.6(14)	57.6(11)
C26B	-2308(3)	490(4)	5574(2)	95.5(18)
C21B	-1(2)	-17(2)	5873.8(13)	44.2(9)
C28B	-705(4)	2978(3)	5770(2)	83.2(16)
C27B	-2173(3)	1328(3)	6276.6(15)	66.2(12)
C5A	1815.8(18)	10443.1(18)	4142.6(9)	23.6(6)
C4A	1947(2)	11319(2)	3975.0(11)	33.2(7)
C3A	1421(2)	10906.8(19)	4395.7(11)	30.4(7)
C2A	432(2)	10401(2)	4334.2(12)	35.6(7)
C1A	283.7(19)	9798(2)	3928.0(10)	31.3(7)
C10A	1064.2(18)	9611.2(18)	3919.1(9)	23.6(6)
C9A	874.3(17)	8782.9(18)	4204.2(9)	21.3(6)
C8A	1723.4(17)	8761.7(18)	4273.7(9)	21.6(6)
C7A	2413.0(18)	9557.6(18)	4521.4(9)	23.2(6)
C6A	2627.1(18)	10421.2(17)	4295.1(9)	22.6(6)
C11A	129.2(18)	7901.1(19)	4002.9(10)	26.4(6)
C12A	227.6(18)	7112.3(18)	4116.9(10)	27.2(7)
C13A	1110.9(19)	7221.9(19)	3961.1(11)	30.9(7)
C14A	1834.6(19)	8094(2)	4149.0(11)	31.2(7)
C15A	2656(2)	8026(2)	4235.0(17)	57.9(12)
C16A	2360(2)	7046(2)	4162.6(16)	55.2(11)
C17A	1351(2)	6563(2)	4187.6(12)	36.0(8)
C19A	1301(2)	9513(2)	3431.5(9)	33.2(7)

C18A	1163(2)	7194(2)	3444.6(12)	43.4(9)
C20A	925(2)	5608(2)	4008.2(12)	37.5(8)
C22A	1276(2)	5102(2)	4255.2(13)	43.8(9)
C23A	1650(3)	4685(2)	4072.0(14)	49.3(9)
C24A	1938(3)	4110(3)	4313.4(16)	62.4(12)
C25A	1297(3)	3123(3)	4219.8(16)	65.4(12)
C26A	412(4)	2811(4)	4442(2)	115(2)
C21A	-86(2)	5107(2)	4047.3(14)	46.4(9)
C28A	2887(4)	4382(4)	4198(2)	104(2)
C27A	1201(3)	2901(3)	3723.8(16)	70.6(13)
C5D	6878.4(18)	5368.7(17)	4148.5(9)	20.5(6)
C4D	6997.3(19)	6219.6(18)	3952.5(10)	27.0(7)
C3D	6514.6(19)	5874.0(18)	4390.9(10)	25.3(6)
C2D	5520(2)	5358.8(19)	4355.3(10)	28.8(7)
C1D	5334.6(18)	4707.3(18)	3967.1(10)	24.4(6)
C10D	6110.3(17)	4513.9(17)	3956.3(8)	18.1(6)
C9D	5939.8(17)	3719.3(17)	4267.0(8)	17.0(5)
C8D	6787.7(17)	3702.4(17)	4349.2(8)	17.8(6)
C7D	7497.9(17)	4537.6(17)	4559.5(9)	19.6(6)
C6D	7700.6(18)	5356.4(17)	4289.9(9)	21.7(6)
C11D	5181.2(17)	2814.0(17)	4092.7(9)	19.1(6)
C12D	5268.6(17)	2030.9(17)	4244.0(9)	19.7(6)
C13D	6150.8(17)	2118.5(17)	4098.9(9)	19.4(6)
C17D	6366.5(18)	1441.1(18)	4325.6(9)	23.0(6)
C16D	7379.8(19)	1940.5(19)	4342.9(11)	29.2(7)
C15D	7661.1(19)	2907.0(19)	4422.7(10)	26.8(6)
C14D	6877.4(17)	2996.8(18)	4282.1(8)	19.5(6)
C19D	6333.3(19)	4365.9(18)	3477.2(9)	24.6(6)
C18D	6226.5(18)	2098.3(18)	3584.1(9)	24.3(6)
C20D	5990.4(19)	525.4(18)	4109.7(11)	29.0(7)
C22D	6308(2)	-20(2)	4358.1(12)	33.6(7)
C23D	6716(3)	-396(2)	4174.9(14)	49.7(10)
C24D	6953(3)	-1018(3)	4405.1(17)	69.3(14)
C25D	6313(5)	-2001(4)	4257(2)	101(2)
C26D	5406(5)	-2319(4)	4440(3)	132(3)
C21D	4979(2)	-2(2)	4101.0(14)	43.5(9)
C28D	7933(4)	-706(5)	4339(3)	147(4)
C27D	6346(8)	-2123(6)	3759(3)	200(5)
O2A	558.9(12)	8893.0(12)	4634.4(6)	22.1(4)
O2B	3829.1(12)	680.2(12)	5342.1(6)	21.8(4)
O1B	6047.0(12)	3227.9(13)	5436.9(6)	25.5(4)
O2D	5643.3(12)	3876.0(12)	4693.2(6)	20.3(4)
O1D	8256.5(13)	6098.7(12)	4568.1(6)	27.1(5)
O3D	4347.6(12)	2690.5(12)	4248.2(7)	23.4(4)
O1A	3136.4(13)	11108.4(12)	4613.3(6)	27.3(5)
O1C	11024.3(12)	8307.2(13)	5375.4(6)	28.1(5)
O2C	8825.4(12)	5677.8(12)	5324.1(6)	20.7(4)
O3C	7669.4(12)	4407.8(11)	5794.6(6)	22.4(4)
O3A	-717.4(12)	7736.1(13)	4165.4(7)	29.6(5)
O3B	2641.7(13)	-635.5(12)	5774.5(7)	30.4(5)

Tabelle 25. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **122**. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:
 $-2\pi^2[h^2a^*{}^2U_{11} + 2hka^*b^*U_{12} + \dots]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{13}
C5C	15.9(14)	20.0(14)	19.3(13)	1.6(11)	-3.1(11)	3.9(12)
C4C	15.1(14)	24.8(16)	36.1(16)	7.8(13)	-2.5(12)	2.6(12)
C3C	18.8(14)	28.0(16)	29.8(15)	4.1(12)	2.6(12)	9.3(13)
C2C	20.8(15)	27.2(16)	40.1(17)	0.4(13)	-1.5(13)	12.7(13)
C1C	16.8(14)	20.9(15)	33.1(16)	4.8(12)	-4.9(12)	5.6(12)

C10C	15.1(13)	16.2(14)	20.5(13)	1.7(11)	-2.3(11)	3.4(11)
C9C	16.2(13)	17.8(13)	15.4(13)	0.3(10)	-1.0(10)	6.5(11)
C8C	14.1(13)	15.7(14)	17.8(13)	1.0(10)	-1.8(10)	1.7(11)
C7C	18.8(14)	14.6(13)	25.0(14)	4.6(11)	0.1(11)	5.2(11)
C6C	15.3(13)	15.7(13)	23.0(14)	3.0(11)	1.0(11)	0.2(11)
C11C	17.9(14)	12.4(13)	22.5(14)	-0.6(11)	-3.2(11)	4.3(11)
C12C	15.5(13)	15.1(13)	23.0(14)	0.7(11)	-0.8(11)	4.0(11)
C13C	14.9(13)	15.9(13)	23.5(14)	0.3(11)	-0.9(11)	4.2(11)
C17C	21.5(15)	21.3(15)	28.9(15)	-2.0(12)	-3.1(12)	10.1(12)
C16C	26.2(16)	22.7(16)	43.0(18)	2.6(13)	-4.6(14)	11.8(13)
C15C	25.0(16)	20.4(15)	37.8(17)	5.8(13)	-1.1(13)	8.9(13)
C14C	20.1(14)	14.8(13)	20.5(13)	-0.3(11)	-4.2(11)	4.5(12)
C19C	20.7(14)	25.5(15)	21.1(13)	2.4(12)	-3.7(11)	5.5(12)
C18C	23.6(15)	21.1(15)	27.7(15)	0.6(12)	2.3(12)	9.0(12)
C20C	18.3(15)	26.3(16)	44.3(18)	-1.5(14)	-1.2(13)	9.7(13)
C22C	23.1(16)	31.1(18)	62(2)	-2.9(16)	-8.6(15)	12.0(15)
C23C	50(2)	60(3)	96(3)	-35(2)	-38(2)	40(2)
C24C	76(3)	81(3)	127(4)	-42(3)	-44(3)	64(3)
C25C	64(3)	155(6)	125(5)	-39(4)	-30(3)	86(4)
C27C	51(3)	121(6)	254(10)	-61(6)	-34(5)	36(4)
C21C	18.9(16)	30.9(18)	81(3)	5.9(18)	2.8(17)	8.5(14)
C28C	179(8)	110(5)	291(11)	-75(6)	-121(8)	124(6)
C26C	128(7)	307(13)	151(7)	-13(8)	-3(5)	164(8)
C5B	17.5(14)	22.9(15)	21.0(14)	-0.4(12)	-4.0(11)	6.0(12)
C4B	19.9(15)	24.2(16)	38.0(17)	2.4(13)	-10.5(13)	3.5(13)
C3B	20.4(15)	32.8(17)	37.1(17)	-3.0(14)	-6.0(13)	12.9(14)
C2B	27.0(17)	29.1(17)	53(2)	-7.3(15)	-10.0(15)	15.6(14)
C1B	24.6(16)	20.8(15)	44.6(18)	2.1(13)	-10.6(14)	7.9(13)
C10B	20.1(14)	17.5(14)	25.8(14)	2.4(11)	-4.2(12)	3.1(12)
C9B	20.4(14)	18.1(14)	18.3(13)	-2.6(11)	-1.4(11)	6.1(12)
C8B	15.9(14)	15.2(14)	21.4(14)	-0.7(11)	-1.3(11)	1.7(11)
C7B	18.5(14)	17.6(14)	26.9(15)	2.7(11)	1.1(11)	6.0(12)
C6B	16.5(14)	17.1(14)	18.4(13)	-0.2(11)	-0.5(11)	0.8(11)
C11B	20.5(15)	15.5(14)	29.7(15)	-0.3(12)	0.7(12)	1.8(12)
C12B	17.9(14)	18.0(14)	37.2(17)	-0.6(12)	5.6(12)	3.0(12)
C13B	21.4(15)	21.8(15)	36.8(17)	-2.8(13)	8.1(13)	5.3(13)
C17B	23.2(16)	25.6(16)	44.1(18)	0.2(14)	12.6(14)	10.0(13)
C16B	29.9(19)	27.2(18)	88(3)	1.9(18)	14.5(19)	12.7(16)
C15B	29.4(19)	22.5(17)	99(3)	3.2(19)	16.8(19)	10.8(15)
C14B	21.3(15)	16.9(15)	36.7(16)	-3.8(12)	3.2(13)	4.0(12)
C19B	29.4(17)	28.4(16)	22.5(15)	3.4(12)	-3.9(13)	2.8(14)
C18B	31.9(18)	41(2)	44.6(19)	-8.4(16)	10.6(15)	10.8(16)
C20B	21.6(16)	35.2(18)	41.3(18)	-4.3(14)	8.2(14)	10.4(14)
C22B	26.1(17)	37.6(19)	44.5(19)	-2.5(15)	8.8(14)	13.3(15)
C23B	35.9(19)	48(2)	51(2)	-5.9(17)	6.0(16)	22.9(17)
C24B	55(2)	63(3)	58(2)	4(2)	12(2)	41(2)
C25B	46(2)	80(3)	64(3)	4(2)	-1(2)	45(2)
C26B	45(3)	98(4)	136(5)	-39(4)	-22(3)	30(3)
C21B	22.6(17)	33.9(19)	66(2)	2.2(17)	9.2(16)	6.6(15)
C28B	90(4)	66(3)	112(4)	14(3)	31(3)	52(3)
C27B	52(3)	79(3)	79(3)	22(2)	18(2)	41(2)
C5A	20.1(15)	18.0(14)	25.8(15)	6.1(11)	2.0(12)	4.3(12)
C4A	25.7(16)	22.2(16)	40.7(18)	11.3(13)	-1.9(14)	3.7(13)
C3A	31.3(17)	21.0(15)	36.1(17)	5.0(13)	4.0(14)	11.0(14)
C2A	29.0(17)	27.2(17)	53(2)	11.5(15)	7.7(15)	15.7(14)
C1A	19.9(15)	29.9(17)	38.7(18)	15.3(14)	2.0(13)	8.5(13)
C10A	17.0(14)	23.5(15)	23.1(14)	3.4(12)	0.3(11)	4.7(12)
C9A	17.9(14)	19.7(14)	21.0(13)	0.6(11)	1.7(11)	5.6(12)
C8A	15.7(14)	17.1(14)	26.0(14)	0.5(11)	0.8(11)	3.7(12)
C7A	15.1(14)	19.7(14)	29.7(15)	-0.6(12)	-2.5(11)	4.8(12)
C6A	18.7(14)	17.2(14)	21.3(14)	-0.8(11)	0.0(11)	0.9(12)
C11A	16.0(14)	24.4(15)	28.5(15)	-2.1(12)	0.4(12)	2.5(12)

C12A	14.9(14)	19.1(15)	37.7(17)	-6.7(13)	-0.2(12)	1.3(12)
C13A	21.5(15)	23.7(16)	40.9(18)	-10.0(14)	3.3(13)	6.4(13)
C14A	16.0(15)	23.4(16)	46.9(18)	-4.0(14)	4.1(13)	4.4(13)
C15A	21.9(18)	28.9(19)	123(4)	-19(2)	-7(2)	12.6(15)
C16A	27.9(19)	32(2)	107(3)	-19(2)	-3(2)	15.5(16)
C17A	24.5(16)	25.3(17)	55(2)	-14.4(15)	-0.1(15)	10.5(14)
C19A	26.2(16)	32.8(17)	23.8(15)	5.1(13)	-0.9(12)	2.1(14)
C18A	35.6(19)	34.0(19)	51(2)	-11.1(16)	10.5(16)	9.8(15)
C20A	34.2(18)	26.3(17)	47(2)	-9.9(15)	6.7(15)	11.5(15)
C22A	42(2)	28.7(18)	58(2)	-13.6(17)	-3.2(17)	15.3(16)
C23A	55(2)	38(2)	59(2)	-6.2(18)	7.0(19)	26.5(19)
C24A	72(3)	58(3)	73(3)	-15(2)	-7(2)	45(2)
C25A	91(3)	54(3)	74(3)	0(2)	-4(3)	54(3)
C26A	124(5)	58(3)	163(6)	31(4)	62(5)	45(4)
C21A	37(2)	24.0(17)	68(2)	-13.8(17)	1.9(18)	7.1(16)
C28A	76(4)	104(5)	152(6)	-40(4)	-28(4)	61(4)
C27A	85(3)	54(3)	82(3)	-20(2)	-24(3)	42(3)
C5D	21.3(14)	15.8(13)	19.3(13)	0.8(11)	-1.3(11)	5.3(12)
C4D	25.0(15)	16.1(14)	30.4(16)	2.8(12)	-6.7(13)	3.1(12)
C3D	28.5(16)	18.4(14)	27.9(15)	-1.9(12)	-4.8(12)	10.8(13)
C2D	27.7(16)	22.4(15)	37.4(17)	1.5(13)	-1.0(13)	13.5(13)
C1D	19.0(14)	18.3(14)	34.3(16)	3.6(12)	-4.3(12)	8.1(12)
C10D	14.8(13)	14.3(13)	20.3(13)	-0.1(11)	-3.1(11)	3.7(11)
C9D	16.2(13)	15.5(13)	15.8(13)	-0.7(10)	-0.2(10)	5.4(11)
C8D	16.7(14)	16.1(13)	15.0(12)	2.0(10)	0.3(10)	4.0(11)
C7D	16.0(13)	17.5(14)	21.3(14)	-0.4(11)	-3.9(11)	5.4(11)
C6D	16.9(14)	16.5(14)	22.9(14)	-0.7(11)	-2.3(11)	1.6(11)
C11D	12.7(13)	16.9(14)	23.5(14)	0.7(11)	0.6(11)	4.3(11)
C12D	14.7(13)	14.7(13)	24.1(14)	-0.7(11)	-1.6(11)	3.1(11)
C13D	17.7(14)	15.0(13)	22.5(14)	-0.6(11)	-0.3(11)	6.0(11)
C17D	21.2(15)	21.4(15)	26.2(15)	2.4(11)	0.9(12)	10.5(12)
C16D	24.3(16)	26.3(16)	38.1(17)	2.4(13)	-3.4(13)	13.5(13)
C15D	20.8(15)	23.4(15)	33.9(16)	-1.8(13)	-3.5(12)	9.3(13)
C14D	15.8(14)	19.9(14)	17.9(13)	2.2(11)	0.0(11)	5.2(12)
C19D	27.8(16)	18.6(14)	20.6(14)	0.9(11)	-3.9(11)	6.5(12)
C18D	24.2(15)	22.3(15)	24.7(14)	-1.8(12)	-1.2(12)	10.2(13)
C20D	28.0(16)	18.9(15)	41.0(17)	0.6(13)	-0.6(14)	12.4(13)
C22D	31.1(17)	22.4(16)	46.3(19)	2.6(14)	-1.3(14)	12.6(14)
C23D	53(2)	45(2)	67(2)	22.4(19)	20(2)	37(2)
C24D	80(3)	77(3)	87(3)	35(3)	28(3)	66(3)
C25D	180(7)	71(4)	102(4)	15(3)	13(4)	101(5)
C26D	117(6)	47(3)	226(9)	21(4)	6(6)	35(4)
C21D	30.8(18)	17.9(16)	77(3)	-6.4(16)	-11.9(17)	8.4(14)
C28D	114(5)	190(8)	210(8)	114(6)	69(5)	130(6)
C27D	441(18)	174(8)	110(6)	-23(5)	-32(8)	249(11)
O2A	22.0(10)	22.4(10)	20.5(10)	4.9(8)	4.3(8)	10.0(8)
O2B	20.5(10)	21.9(10)	21.3(9)	-4.3(8)	-3.9(8)	9.3(8)
O1B	13.6(9)	23.6(11)	25.0(10)	4.0(8)	-2.2(8)	-1.4(8)
O2D	21.9(10)	19.7(10)	18.2(9)	1.9(8)	1.0(8)	9.6(8)
O1D	24.4(11)	13.0(9)	29.2(10)	0.7(8)	-10.1(9)	-1.7(8)
O3D	13.8(9)	18.3(10)	35.3(11)	0.2(8)	-0.5(8)	5.8(8)
O1A	24.8(11)	14.5(10)	28.5(10)	1.1(8)	-3.4(8)	-0.7(8)
O1C	15.5(10)	23.5(11)	31.3(11)	8.9(9)	-1.0(8)	-0.8(8)
O2C	19.9(10)	21.5(10)	17.5(9)	-0.4(8)	-2.9(8)	7.9(8)
O3C	17.1(10)	14.5(9)	31.7(11)	1.3(8)	0.2(8)	4.9(8)
O3A	16.2(10)	21.4(11)	45.1(13)	0.8(9)	0.4(9)	4.9(9)
O3B	22.5(11)	15.4(10)	47.5(13)	-1.0(9)	-0.6(9)	5.0(9)

Tabelle 26. Bindungslängen für 122.

Atom	Atom	Länge/Å	Atom	Atom	Länge/Å
C5C	C4C	1.515(4)	C5A	C4A	1.515(4)
C5C	C3C	1.503(4)	C5A	C3A	1.503(4)
C5C	C10C	1.537(4)	C5A	C10A	1.540(4)
C5C	C6C	1.508(4)	C5A	C6A	1.508(4)
C4C	C3C	1.504(4)	C4A	C3A	1.505(4)
C3C	C2C	1.513(4)	C3A	C2A	1.509(4)
C2C	C1C	1.530(4)	C2A	C1A	1.537(5)
C1C	C10C	1.551(4)	C1A	C10A	1.554(4)
C10C	C9C	1.566(4)	C10A	C9A	1.563(4)
C10C	C19C	1.534(4)	C10A	C19A	1.540(4)
C9C	C8C	1.514(4)	C9A	C8A	1.518(4)
C9C	C11C	1.564(4)	C9A	C11A	1.557(4)
C9C	O2C	1.444(3)	C9A	O2A	1.443(3)
C8C	C7C	1.505(4)	C8A	C7A	1.501(4)
C8C	C14C	1.333(4)	C8A	C14A	1.328(4)
C7C	C6C	1.526(4)	C7A	C6A	1.519(4)
C6C	O1C	1.435(3)	C6A	O1A	1.435(3)
C11C	C12C	1.516(4)	C11A	C12A	1.511(4)
C11C	O3C	1.436(3)	C11A	O3A	1.442(3)
C12C	C13C	1.531(4)	C12A	C13A	1.530(4)
C13C	C17C	1.556(4)	C13A	C14A	1.519(4)
C13C	C14C	1.522(4)	C13A	C17A	1.562(5)
C13C	C18C	1.545(4)	C13A	C18A	1.540(5)
C17C	C16C	1.533(4)	C14A	C15A	1.521(5)
C17C	C20C	1.542(4)	C15A	C16A	1.538(5)
C16C	C15C	1.521(4)	C16A	C17A	1.530(5)
C15C	C14C	1.522(4)	C17A	C20A	1.543(4)
C20C	C22C	1.502(4)	C20A	C22A	1.497(5)
C20C	C21C	1.534(4)	C20A	C21A	1.536(5)
C22C	C23C	1.309(5)	C22A	C23A	1.317(5)
C23C	C24C	1.504(6)	C23A	C24A	1.510(6)
C24C	C25C	1.560(8)	C24A	C25A	1.542(6)
C24C	C28C	1.522(7)	C24A	C28A	1.519(7)
C25C	C27C	1.503(9)	C25A	C26A	1.511(7)
C25C	C26C	1.518(9)	C25A	C27A	1.512(6)
C5B	C4B	1.509(4)	C5D	C4D	1.512(4)
C5B	C3B	1.505(4)	C5D	C3D	1.505(4)
C5B	C10B	1.540(4)	C5D	C10D	1.535(4)
C5B	C6B	1.512(4)	C5D	C6D	1.508(4)
C4B	C3B	1.505(4)	C4D	C3D	1.505(4)
C3B	C2B	1.503(4)	C3D	C2D	1.510(4)
C2B	C1B	1.537(5)	C2D	C1D	1.537(4)
C1B	C10B	1.550(4)	C1D	C10D	1.553(4)
C10B	C9B	1.566(4)	C10D	C9D	1.568(4)
C10B	C19B	1.538(4)	C10D	C19D	1.532(4)
C9B	C8B	1.515(4)	C9D	C8D	1.517(4)
C9B	C11B	1.552(4)	C9D	C11D	1.560(4)
C9B	O2B	1.446(3)	C9D	O2D	1.446(3)
C8B	C7B	1.505(4)	C8D	C7D	1.500(4)
C8B	C14B	1.333(4)	C8D	C14D	1.334(4)
C7B	C6B	1.521(4)	C7D	C6D	1.520(4)
C6B	O1B	1.438(3)	C6D	O1D	1.432(3)
C11B	C12B	1.510(4)	C11D	C12D	1.520(4)
C11B	O3B	1.438(3)	C11D	O3D	1.439(3)
C12B	C13B	1.527(4)	C12D	C13D	1.534(4)
C13B	C17B	1.553(4)	C13D	C17D	1.564(4)
C13B	C14B	1.521(4)	C13D	C14D	1.522(4)
C13B	C18B	1.541(4)	C13D	C18D	1.537(4)

C17B	C16B	1.531(4)	C17D	C16D	1.535(4)
C17B	C20B	1.543(4)	C17D	C20D	1.534(4)
C16B	C15B	1.530(5)	C16D	C15D	1.524(4)
C15B	C14B	1.519(4)	C15D	C14D	1.514(4)
C20B	C22B	1.498(5)	C20D	C22D	1.513(4)
C20B	C21B	1.537(5)	C20D	C21D	1.532(4)
C22B	C23B	1.314(5)	C22D	C23D	1.307(5)
C23B	C24B	1.494(5)	C23D	C24D	1.509(5)
C24B	C25B	1.547(6)	C24D	C25D	1.574(8)
C24B	C28B	1.535(6)	C24D	C28D	1.527(7)
C25B	C26B	1.510(7)	C25D	C26D	1.497(9)
C25B	C27B	1.514(6)	C25D	C27D	1.502(9)

Tabelle 27. Bindungswinkel für 122.

Atom	Atom	Atom	Winkel/°	Atom	Atom	Atom	Winkel/°
C4C	C5C	C10C	116.1(2)	C4A	C5A	C10A	116.1(2)
C3C	C5C	C4C	59.78(19)	C3A	C5A	C4A	59.8(2)
C3C	C5C	C10C	109.0(2)	C3A	C5A	C10A	108.7(2)
C3C	C5C	C6C	124.2(2)	C3A	C5A	C6A	123.7(2)
C6C	C5C	C4C	117.0(2)	C6A	C5A	C4A	117.1(2)
C6C	C5C	C10C	117.9(2)	C6A	C5A	C10A	118.4(2)
C3C	C4C	C5C	59.72(18)	C3A	C4A	C5A	59.67(19)
C5C	C3C	C4C	60.50(19)	C5A	C3A	C4A	60.5(2)
C5C	C3C	C2C	108.3(2)	C5A	C3A	C2A	108.9(3)
C4C	C3C	C2C	115.0(2)	C4A	C3A	C2A	115.3(3)
C3C	C2C	C1C	104.5(2)	C3A	C2A	C1A	104.4(3)
C2C	C1C	C10C	107.2(2)	C2A	C1A	C10A	107.0(2)
C5C	C10C	C1C	102.5(2)	C5A	C10A	C1A	102.6(2)
C5C	C10C	C9C	109.0(2)	C5A	C10A	C9A	109.1(2)
C1C	C10C	C9C	112.5(2)	C1A	C10A	C9A	112.5(2)
C19C	C10C	C5C	109.9(2)	C19A	C10A	C5A	111.2(2)
C19C	C10C	C1C	112.1(2)	C19A	C10A	C1A	110.6(2)
C19C	C10C	C9C	110.5(2)	C19A	C10A	C9A	110.5(2)
C8C	C9C	C10C	111.1(2)	C8A	C9A	C10A	109.8(2)
C8C	C9C	C11C	112.1(2)	C8A	C9A	C11A	111.9(2)
C11C	C9C	C10C	113.5(2)	C11A	C9A	C10A	113.2(2)
O2C	C9C	C10C	105.3(2)	O2A	C9A	C10A	106.0(2)
O2C	C9C	C8C	108.4(2)	O2A	C9A	C8A	109.0(2)
O2C	C9C	C11C	105.9(2)	O2A	C9A	C11A	106.6(2)
C7C	C8C	C9C	113.2(2)	C7A	C8A	C9A	112.7(2)
C14C	C8C	C9C	124.1(2)	C14A	C8A	C9A	123.9(2)
C14C	C8C	C7C	122.5(2)	C14A	C8A	C7A	123.3(3)
C8C	C7C	C6C	112.2(2)	C8A	C7A	C6A	112.9(2)
C5C	C6C	C7C	112.7(2)	C5A	C6A	C7A	113.0(2)
O1C	C6C	C5C	111.7(2)	O1A	C6A	C5A	112.0(2)
O1C	C6C	C7C	105.7(2)	O1A	C6A	C7A	106.4(2)
C12C	C11C	C9C	113.3(2)	C12A	C11A	C9A	113.4(2)
O3C	C11C	C9C	109.6(2)	O3A	C11A	C9A	109.7(2)
O3C	C11C	C12C	108.7(2)	O3A	C11A	C12A	108.4(2)
C11C	C12C	C13C	112.3(2)	C11A	C12A	C13A	112.7(2)
C12C	C13C	C17C	114.8(2)	C12A	C13A	C17A	113.8(3)
C12C	C13C	C18C	111.3(2)	C12A	C13A	C18A	111.7(3)
C14C	C13C	C12C	106.7(2)	C14A	C13A	C12A	107.2(2)
C14C	C13C	C17C	102.3(2)	C14A	C13A	C17A	100.7(2)
C14C	C13C	C18C	110.5(2)	C14A	C13A	C18A	111.4(3)
C18C	C13C	C17C	110.8(2)	C18A	C13A	C17A	111.4(3)
C16C	C17C	C13C	103.6(2)	C8A	C14A	C13A	124.8(3)
C16C	C17C	C20C	112.0(2)	C8A	C14A	C15A	125.5(3)
C20C	C17C	C13C	118.6(2)	C13A	C14A	C15A	109.2(3)
C15C	C16C	C17C	105.7(2)	C14A	C15A	C16A	105.0(3)

C16C	C15C	C14C	105.3(2)	C17A	C16A	C15A	105.1(3)
C8C	C14C	C13C	124.5(2)	C16A	C17A	C13A	103.5(3)
C8C	C14C	C15C	125.7(2)	C16A	C17A	C20A	112.4(3)
C15C	C14C	C13C	109.4(2)	C20A	C17A	C13A	119.1(3)
C22C	C20C	C17C	111.0(3)	C22A	C20A	C17A	110.5(3)
C22C	C20C	C21C	108.3(3)	C22A	C20A	C21A	108.7(3)
C21C	C20C	C17C	113.4(3)	C21A	C20A	C17A	112.7(3)
C23C	C22C	C20C	126.2(4)	C23A	C22A	C20A	126.1(4)
C22C	C23C	C24C	127.5(4)	C22A	C23A	C24A	126.5(4)
C23C	C24C	C25C	112.3(5)	C23A	C24A	C25A	111.2(4)
C23C	C24C	C28C	110.4(4)	C23A	C24A	C28A	111.1(4)
C28C	C24C	C25C	112.4(5)	C28A	C24A	C25A	112.2(4)
C27C	C25C	C24C	110.8(5)	C26A	C25A	C24A	111.4(4)
C27C	C25C	C26C	111.9(8)	C26A	C25A	C27A	111.7(5)
C26C	C25C	C24C	112.5(6)	C27A	C25A	C24A	112.9(4)
C4B	C5B	C10B	116.2(2)	C4D	C5D	C10D	115.9(2)
C4B	C5B	C6B	116.7(2)	C3D	C5D	C4D	59.83(19)
C3B	C5B	C4B	59.9(2)	C3D	C5D	C10D	109.2(2)
C3B	C5B	C10B	108.6(2)	C3D	C5D	C6D	124.1(2)
C3B	C5B	C6B	123.9(2)	C6D	C5D	C4D	117.3(2)
C6B	C5B	C10B	118.5(2)	C6D	C5D	C10D	117.8(2)
C3B	C4B	C5B	59.93(18)	C3D	C4D	C5D	59.85(18)
C4B	C3B	C5B	60.17(19)	C5D	C3D	C2D	108.4(2)
C2B	C3B	C5B	108.7(3)	C4D	C3D	C5D	60.32(18)
C2B	C3B	C4B	115.7(3)	C4D	C3D	C2D	115.2(2)
C3B	C2B	C1B	104.7(3)	C3D	C2D	C1D	104.3(2)
C2B	C1B	C10B	106.8(2)	C2D	C1D	C10D	107.1(2)
C5B	C10B	C1B	102.8(2)	C5D	C10D	C1D	102.4(2)
C5B	C10B	C9B	109.2(2)	C5D	C10D	C9D	109.3(2)
C1B	C10B	C9B	112.8(2)	C1D	C10D	C9D	112.4(2)
C19B	C10B	C5B	110.6(2)	C19D	C10D	C5D	109.7(2)
C19B	C10B	C1B	110.9(2)	C19D	C10D	C1D	112.3(2)
C19B	C10B	C9B	110.3(2)	C19D	C10D	C9D	110.4(2)
C8B	C9B	C10B	109.7(2)	C8D	C9D	C10D	110.9(2)
C8B	C9B	C11B	112.3(2)	C8D	C9D	C11D	112.2(2)
C11B	C9B	C10B	112.9(2)	C11D	C9D	C10D	113.1(2)
O2B	C9B	C10B	106.1(2)	O2D	C9D	C10D	106.0(2)
O2B	C9B	C8B	108.7(2)	O2D	C9D	C8D	108.0(2)
O2B	C9B	C11B	106.7(2)	O2D	C9D	C11D	106.2(2)
C7B	C8B	C9B	112.8(2)	C7D	C8D	C9D	112.9(2)
C14B	C8B	C9B	123.8(2)	C14D	C8D	C9D	124.2(2)
C14B	C8B	C7B	123.3(3)	C14D	C8D	C7D	122.7(2)
C8B	C7B	C6B	112.9(2)	C8D	C7D	C6D	112.8(2)
C5B	C6B	C7B	112.9(2)	C5D	C6D	C7D	112.7(2)
O1B	C6B	C5B	111.3(2)	O1D	C6D	C5D	111.6(2)
O1B	C6B	C7B	106.1(2)	O1D	C6D	C7D	106.4(2)
C12B	C11B	C9B	113.3(2)	C12D	C11D	C9D	113.5(2)
O3B	C11B	C9B	109.4(2)	O3D	C11D	C9D	109.2(2)
O3B	C11B	C12B	109.1(2)	O3D	C11D	C12D	108.7(2)
C11B	C12B	C13B	112.9(2)	C11D	C12D	C13D	112.1(2)
C12B	C13B	C17B	114.3(3)	C12D	C13D	C17D	114.5(2)
C12B	C13B	C18B	111.6(3)	C12D	C13D	C18D	111.8(2)
C14B	C13B	C12B	107.3(2)	C14D	C13D	C12D	106.9(2)
C14B	C13B	C17B	100.7(2)	C14D	C13D	C17D	102.4(2)
C14B	C13B	C18B	111.1(3)	C14D	C13D	C18D	109.9(2)
C18B	C13B	C17B	111.3(3)	C18D	C13D	C17D	110.8(2)
C16B	C17B	C13B	104.0(3)	C16D	C17D	C13D	103.3(2)
C16B	C17B	C20B	112.5(2)	C20D	C17D	C13D	118.1(2)
C20B	C17B	C13B	118.8(3)	C20D	C17D	C16D	112.2(2)
C15B	C16B	C17B	105.0(3)	C15D	C16D	C17D	106.1(2)
C14B	C15B	C16B	105.3(3)	C14D	C15D	C16D	105.4(2)
C8B	C14B	C13B	124.5(3)	C8D	C14D	C13D	124.2(2)

C8B	C14B	C15B	125.9(3)	C8D	C14D	C15D	125.8(2)
C15B	C14B	C13B	109.1(3)	C15D	C14D	C13D	109.6(2)
C22B	C20B	C17B	111.3(3)	C22D	C20D	C17D	110.6(2)
C22B	C20B	C21B	108.2(3)	C22D	C20D	C21D	107.8(2)
C21B	C20B	C17B	112.7(3)	C21D	C20D	C17D	113.5(2)
C23B	C22B	C20B	126.4(3)	C23D	C22D	C20D	125.3(3)
C22B	C23B	C24B	127.1(4)	C22D	C23D	C24D	126.2(4)
C23B	C24B	C25B	112.0(3)	C23D	C24D	C25D	111.0(4)
C23B	C24B	C28B	111.4(4)	C23D	C24D	C28D	110.4(4)
C28B	C24B	C25B	111.4(3)	C28D	C24D	C25D	114.4(5)
C26B	C25B	C24B	110.4(4)	C26D	C25D	C24D	110.3(4)
C26B	C25B	C27B	111.1(4)	C26D	C25D	C27D	114.5(8)
C27B	C25B	C24B	113.1(4)	C27D	C25D	C24D	112.0(6)

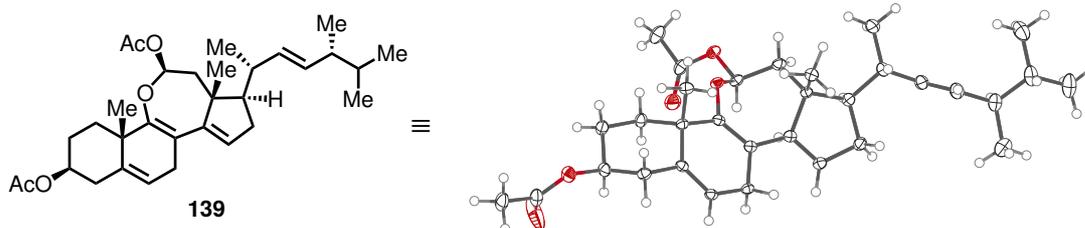
Tabelle 28. Wasserstoffkoordinaten ($\text{\AA} \times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **122**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H2AA	11739.97	7708.34	5977.8	34
H2AB	11207.69	6783.32	6280.7	34
H3A	11118.88	6844.22	5286.02	32
H4AA	10742.17	5373.26	5711.49	35
H4AB	9993.77	5296.73	5368.25	35
H5AA	9998.72	5426.73	6325.35	30
H5AB	9160.63	4864.15	6004.32	30
H9AA	9420.17	8078.49	5385.41	25
H9AB	9500.6	7331.7	5113.25	25
H10A	10351.59	8128.89	5945.88	26
H11A	7831.73	5272.93	6273.81	23
H12A	6464.85	4833.23	5933.18	23
H12B	6936.73	5254.03	5463.64	23
H14A	6302.14	6172.8	5394.82	29
H15A	6631.85	7608.57	5440.54	37
H15B	6830.79	7667.21	5972.05	37
H16A	8242.67	8236.67	5756.62	35
H16B	7969.69	7817	5260.2	35
H18A	8942.5	5936.33	6678.69	38
H18B	9218.09	6908.62	6507.67	38
H18C	9957.99	6697.7	6684.02	38
H19A	6552.51	5791.54	6572.81	38
H19B	7094.01	6844.14	6524.9	38
H19C	7609.33	6307.06	6574.26	38
H20A	5568.12	6246.01	6247.78	36
H21A	4861.39	6231.66	5374.16	47
H22A	4651.49	6866.75	6182.13	75
H23A	3950.47	6893.57	5318.85	100
H24A	2549.77	6515.85	5636	121
H25A	2966.15	5149.75	5724.79	217
H25B	2698.65	5430.05	5264.2	217
H25C	1991.25	4999.26	5661.79	217
H26A	4370.1	4807.51	6068.53	68
H26B	5272.3	4799.32	6143.94	68
H26C	4916.13	4771.86	5644.65	68
H27A	4160.4	7989.33	6073.1	256
H27B	3751.02	8045.04	5600.78	256
H27C	4763.17	8292.42	5630.68	256
H28A	2123.55	5937.44	6344.43	256
H28B	3010.67	6869.81	6399.17	256
H28C	3043.42	5973.25	6434.28	256
H2BA	6717.97	2590.32	6054.41	37
H2BB	6155.41	1647.08	6340.15	37

H3B	6129.29	1780.19	5346.5	36
H4BA	5703.52	274.75	5739.95	43
H4BB	4983.97	244.21	5390.86	43
H5BA	4924.64	286.12	6351.7	38
H5BB	4105.41	-234.78	6013.72	38
H9BA	4460.58	3069.56	5485.31	27
H9BB	4515.81	2338.7	5185.49	27
H10B	5402.88	3070	6016.03	25
H11B	2815.34	169.78	6287.53	30
H12C	1462.52	-195.89	5957.53	32
H12D	1942.46	278.69	5498.22	32
H14B	1445.04	1292.61	5447.01	38
H15C	1749.15	2699.89	5579.93	59
H15D	1832.3	2616.59	6115.16	59
H16C	3133.63	2979.74	5457.3	61
H16D	3284.72	3194.28	5987.32	61
H18D	3893.38	766.54	6712.09	48
H18E	4137.66	1743.35	6564.85	48
H18F	4897.01	1553.33	6732.14	48
H19D	2506.53	1095.71	6650.94	64
H19E	1462.01	699.21	6614.92	64
H19F	2112.43	1745.9	6615.99	64
H20B	505.06	1114.86	6268.66	41
H21B	-19.93	1321.96	5382.35	45
H22B	-338.85	1825.41	6205.95	53
H23B	-927.82	1969.98	5331.57	64
H24B	-2322.76	1647.15	5631.92	69
H25D	-1973.73	228.07	5701.18	143
H25E	-2223.44	544.68	5246.86	143
H25F	-2936.69	110.06	5641.67	143
H26D	-628.68	-252.89	5939.9	66
H26E	240.27	-284.07	6077.5	66
H26F	66.56	-154.64	5561.71	66
H27D	-725.71	3050.74	6095.77	125
H27E	-1102.67	3140.67	5620.02	125
H27F	-100.56	3359.46	5661.5	125
H28D	-2810.69	962.96	6326.79	99
H28E	-1964.66	1920.81	6398.76	99
H28F	-1867.28	1059.41	6427.84	99
H2CA	2540.9	11846.22	4008.84	40
H2CB	1621.61	11314.85	3701.58	40
H3C	1673.74	11180.25	4694.39	37
H4CA	204.31	10807.32	4272.46	43
H4CB	135.45	10048.37	4605.66	43
H5CA	269.91	10092.38	3646.06	38
H5CB	-284.6	9238.51	3958.69	38
H9CA	2959.18	9521.57	4542.9	28
H9CB	2202.8	9553.1	4831.3	28
H10C	3004.59	10505.08	4025.9	27
H11C	138.99	7961.66	3667.93	32
H12E	-258.91	6579.31	3973.79	33
H12F	174.79	7020.29	4446.76	33
H15E	2873.14	8210.86	4546.13	69
H15F	3132.82	8403.19	4021.88	69
H16E	2558.24	6955.27	3865.29	66
H16F	2605.14	6831.91	4399.69	66
H17C	1188.9	6524.47	4512.87	43
H18G	767.7	9073.77	3274.17	50
H18H	1738.58	9319.01	3433.34	50
H18I	1545.74	10082.31	3276.75	50
H19G	1083.79	7664.73	3313.87	65
H19H	697.35	6620.27	3334.34	65

H19I	1741.23	7280.48	3356.76	65
H20C	1083.44	5633.16	3683.07	45
H21C	1223.92	5079.78	4573.8	53
H22C	1749.64	4752.18	3756.48	59
H23C	1914.81	4207.19	4643.65	75
H24C	1559.02	2788.78	4362.78	78
H25G	139.22	3136.52	4317.32	172
H25H	495.26	2915.4	4766.77	172
H25I	27.9	2177.99	4385.32	172
H26G	-315.56	4480.41	3980.57	70
H26H	-332.51	5351.86	3832.5	70
H26I	-256.31	5168.27	4353.61	70
H27G	2940.32	4331.04	3872.67	155
H27H	3054.56	3995.63	4355.73	155
H27I	3277.42	4995.15	4291.65	155
H28G	931.66	3205.5	3571.24	106
H28H	823.88	2261.72	3684.74	106
H28I	1784.03	3091.83	3593.81	106
H2DA	7595.24	6747.07	3962.8	32
H2DB	6644.86	6179.09	3683.43	32
H3D	6797.24	6188.61	4677.45	30
H4DA	5283.25	5755.23	4286.38	35
H4DB	5251.42	5039.82	4639.01	35
H5DA	5298.37	4968.91	3678.03	29
H5DB	4768.01	4154.6	4017.49	29
H9DA	8042.86	4500.75	4587.08	24
H9DB	7310.97	4593.2	4866.49	24
H10D	8037.62	5376.19	4013.98	26
H11D	5183.56	2827.79	3756.22	23
H12G	4778.04	1482.63	4114.66	24
H12H	5219.26	1982.05	4575.94	24
H14D	6146.11	1353.05	4642.57	28
H15G	7589.59	1713.14	4590.64	35
H15H	7626.21	1871.38	4055.82	35
H16G	7803.06	3062.95	4744.12	32
H16H	8186.86	3297.65	4239.52	32
H18J	6538.64	4908.17	3301.27	37
H18K	5804.93	3885.06	3335.64	37
H18L	6798.98	4209.95	3488.06	37
H19J	5728.24	1552.87	3466.15	37
H19K	6781.38	2120.67	3504.73	37
H19L	6218.11	2608.58	3453.2	37
H20D	6208.81	605.58	3792.52	35
H21D	6202.1	-94.15	4673	40
H22D	6878.98	-264.87	3867.47	60
H23D	6860.42	-984.49	4734.95	83
H24D	6536.48	-2366.66	4403.73	121
H25J	5169.02	-1960.34	4316.3	199
H25K	5433.9	-2266.96	4769.21	199
H25L	5019.59	-2938.68	4355.95	199
H26J	4781.59	-593.86	3980.6	65
H26K	4757.8	301.32	3909.46	65
H26L	4751.38	-51.06	4407.31	65
H27J	8048.35	-747.68	4020.17	221
H27K	8091.18	-1079.45	4516.58	221
H27L	8286.58	-91.85	4439.23	221
H28J	6040.11	-1860.34	3601.88	299
H28K	6056.46	-2755.31	3689.07	299
H28L	6963	-1834.11	3659.59	299
H002	766.05	8719.54	4839.86	33
H003	3595.82	834.63	5141.24	33
H004	6511.44	3540.72	5584.06	38

H005	5783.68	3643.9	4900.99	30
H008	8516.5	6554.63	4408.11	41
H009	4427.42	2991.86	4481.89	35
H00A	3481.72	11574.33	4474.79	41
H1A	11486.4	8615.6	5525.06	42
H2A	8632.54	5851.47	5112.01	31
H3AA	7973.88	4476	5563.57	34
H00B	-646.1	8030.63	4400.74	44
H00C	2980.95	-539.15	5555.03	46

(22*E*)-9,11-Epoxy-9,11-secoergosta-5,8,14,22-tetraen-3 β ,11 β -diyl acetat (**139**)Tabelle 29. Kristall- und Strukturdaten von **139**.

Summenformel	C ₃₂ H ₄₇ O ₅
Molmasse	510.70
Temperatur/K	100.0
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a/Å	6.3001(2)
b/Å	15.0343(4)
c/Å	31.3137(9)
α /°	90
β /°	90
γ /°	90
Volumen/Å ³	2965.96(15)
Z	4
$\rho_{\text{ber.}}$ /g/cm ³	1.381
μ /mm ⁻¹	0.734
F(000)	1312.0
Kristallgröße/mm ³	0.39 × 0.38 × 0.05
Strahlung	CuK α (λ =1.54178)
2 Θ -Bereich der Datensammlung/°	5.644 to 159.362
Bereich der Indizes	-7 ≤ h ≤ 7, -18 ≤ k ≤ 18, -38 ≤ l ≤ 39
Anzahl gemessene Reflexe	19074
Unabhängige Reflexe	6296 [R _{int} = 0.0301, R _{sigma} = 0.0271]
Reflexe/festgehalten/Parameter	6296/0/342
Goodness-of-fit gegen F ²	1.053
R-Wert [I >= 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0355, wR ₂ = 0.0906
R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0.0378, wR ₂ = 0.0924
Größte und kleinste Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.17/-0.56
Flack-Parameter	0.00(6)

Tabelle 30. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und equivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **139**. U_{eq} ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U _{eq}
O1	3083.6(19)	5433.5(7)	4710.3(4)	16.2(2)
O2	2333(2)	6745.4(8)	4388.1(4)	19.6(3)
O3	-1095(2)	6520.0(10)	4564.6(5)	33.7(4)
O4	-622(2)	3807.4(9)	6469.9(4)	23.8(3)
O5	-4132(3)	3989(2)	6462.1(6)	71.2(8)
C1	620(3)	5104.5(11)	5460.4(6)	18.3(3)
C2	229(3)	4932.8(12)	5937.9(6)	21.1(4)
C3	-485(3)	3978.0(12)	6012.4(6)	18.9(3)
C4	1089(3)	3309.3(11)	5831.7(5)	18.3(3)
C5	1414(3)	3500.2(11)	5361.6(5)	15.4(3)
C6	944(3)	2913.9(10)	5058.8(6)	16.1(3)
C7	1185(3)	3071.9(10)	4590.5(5)	15.4(3)

C8	2147(3)	3964.1(10)	4477.9(5)	14.9(3)
C9	2391(3)	4577.3(10)	4785.7(5)	14.9(3)
C10	2197(3)	4431.0(10)	5261.5(5)	15.0(3)
C11	2553(3)	5813.0(10)	4310.2(5)	16.9(3)
C12	4319(3)	5692.6(11)	3993.5(6)	18.6(3)
C13	4762(3)	4694.5(11)	3907.8(5)	15.2(3)
C14	2929(3)	4063.1(11)	4035.1(5)	15.2(3)
C15	2518(3)	3480.8(11)	3720.0(5)	18.1(3)
C16	3957(3)	3593.3(11)	3342.5(6)	20.1(4)
C17	4972(3)	4509.7(11)	3416.0(5)	17.3(3)
C18	6727(3)	4388.6(12)	4162.3(5)	18.0(3)
C19	4463(3)	4560.5(12)	5447.6(6)	19.4(3)
C20	7216(3)	4592.1(12)	3224.8(6)	20.8(4)
C21	8119(3)	5539.2(14)	3260.4(6)	27.8(4)
C22	7209(3)	4318.8(12)	2762.1(6)	21.8(4)
C23	8334(3)	3662.5(13)	2593.7(6)	25.2(4)
C24	8385(3)	3404.5(14)	2129.0(6)	27.6(4)
C25	10692(4)	3352.6(15)	1964.2(7)	32.1(5)
C26	11897(4)	4215.5(17)	2047.8(7)	37.6(5)
C27	10786(5)	3135(2)	1488.4(8)	46.4(6)
C28	7163(5)	2531.2(17)	2066.4(8)	42.8(6)
C29	399(3)	7010.6(12)	4533.6(6)	22.5(4)
C30	422(4)	7979.0(13)	4648.6(7)	29.2(4)
C31	-2540(3)	3825.5(13)	6649.7(6)	26.6(4)
C32	-2453(4)	3597.7(13)	7114.2(6)	31.4(5)

Tabelle 31. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **139**. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:
 $-2\pi^2[h^2a^*{}^2U_{11} + 2hka^*b^*U_{12} + \dots]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{13}
O1	20.7(6)	11.6(5)	16.3(6)	0.6(4)	-1.2(5)	-2.8(4)
O2	24.0(6)	11.0(5)	24.0(6)	-0.7(4)	-0.3(5)	1.6(5)
O3	25.1(7)	28.4(7)	47.7(9)	-11.3(6)	3.6(7)	1.6(6)
O4	27.1(7)	29.3(7)	14.9(6)	2.5(5)	-0.3(5)	-0.7(6)
O5	32.0(9)	157(3)	25.0(9)	12.7(11)	6.5(7)	26.5(13)
C1	21.1(8)	15.3(7)	18.6(8)	-0.4(6)	1.5(7)	3.3(6)
C2	25.9(9)	19.1(8)	18.1(8)	-1.6(6)	2.5(7)	1.7(7)
C3	20.6(8)	22.3(8)	13.9(8)	1.8(6)	0.0(6)	-0.7(7)
C4	21.0(8)	15.7(7)	18.1(8)	1.8(6)	-1.4(6)	-1.5(7)
C5	13.9(7)	14.2(7)	18.1(8)	2.5(6)	0.5(6)	0.2(6)
C6	14.9(7)	12.5(7)	20.8(8)	1.1(6)	0.8(6)	-1.4(6)
C7	16.7(7)	11.7(7)	17.9(8)	-0.2(6)	-0.7(6)	-0.7(6)
C8	13.2(7)	13.7(7)	17.9(8)	1.6(6)	-1.5(6)	1.3(6)
C9	12.7(7)	12.8(7)	19.1(8)	1.7(6)	0.2(6)	-0.5(6)
C10	15.4(7)	12.0(7)	17.5(8)	-0.4(6)	-0.8(6)	-0.6(6)
C11	21.4(8)	10.5(7)	18.8(8)	0.1(6)	-2.4(7)	0.9(6)
C12	23.8(8)	11.9(7)	20.1(8)	1.3(6)	0.8(7)	-1.6(6)
C13	16.5(8)	12.2(7)	16.8(8)	0.5(6)	0.7(6)	-0.4(6)
C14	14.7(7)	12.3(7)	18.7(8)	2.2(6)	-1.8(6)	1.6(6)
C15	20.1(8)	15.4(7)	19.0(8)	0.2(6)	-1.2(7)	-1.6(6)
C16	25.0(9)	18.4(8)	16.9(8)	-1.7(6)	0.0(7)	-1.4(7)
C17	20.0(8)	16.4(8)	15.5(8)	1.1(6)	-1.0(6)	-0.1(6)
C18	17.3(8)	18.8(7)	18.0(8)	1.9(6)	-1.3(6)	-0.5(7)
C19	19.0(8)	18.6(8)	20.5(8)	0.8(6)	-2.8(7)	-2.4(6)
C20	21.9(8)	22.3(8)	18.4(8)	1.0(6)	2.8(7)	-1.5(7)
C21	31.7(10)	29.9(10)	21.7(9)	-2.2(8)	6.2(8)	-10.2(8)
C22	24.9(9)	23.3(8)	17.2(8)	2.1(6)	2.0(7)	-2.4(7)
C23	26.4(9)	27.7(9)	21.5(9)	1.4(7)	2.7(7)	0.5(8)
C24	31.0(10)	30.8(9)	21.1(9)	-2.8(8)	3.0(8)	3.4(8)
C25	35.3(11)	38.0(11)	23.0(10)	1.2(8)	6.7(8)	8.5(9)

C26	31.6(11)	52.9(14)	28.4(11)	4.3(10)	5.9(9)	-1.2(10)
C27	56.2(15)	55.8(15)	27.3(11)	-6.7(10)	12.3(11)	9.0(13)
C28	50.5(15)	39.3(12)	38.5(13)	-12.5(10)	5.0(11)	-5.9(11)
C29	26.2(9)	18.7(8)	22.7(9)	-3.0(7)	-3.0(7)	5.5(7)
C30	38.2(11)	18.9(8)	30.6(10)	-4.2(7)	-1.9(9)	8.1(8)
C31	32.1(10)	28.3(9)	19.3(9)	-1.4(7)	5.4(8)	3.9(8)
C32	49.0(13)	26.9(9)	18.3(9)	-0.6(7)	8.1(9)	1.7(9)

Tabelle 32. Bindungslängen für 139.

Atom	Atom	Länge/Å	Atom	Atom	Länge/Å
O1	C9	1.3797(19)	C10	C19	1.554(2)
O1	C11	1.417(2)	C11	C12	1.501(2)
O2	C11	1.4297(18)	C12	C13	1.550(2)
O2	C29	1.361(2)	C13	C14	1.547(2)
O3	C29	1.200(3)	C13	C17	1.570(2)
O4	C3	1.458(2)	C13	C18	1.543(2)
O4	C31	1.333(2)	C14	C15	1.344(2)
O5	C31	1.188(3)	C15	C16	1.499(2)
C1	C2	1.537(2)	C16	C17	1.536(2)
C1	C10	1.549(2)	C17	C20	1.540(2)
C2	C3	1.522(2)	C20	C21	1.538(3)
C3	C4	1.522(2)	C20	C22	1.506(2)
C4	C5	1.514(2)	C22	C23	1.324(3)
C5	C6	1.328(2)	C23	C24	1.506(3)
C5	C10	1.517(2)	C24	C25	1.544(3)
C6	C7	1.493(2)	C24	C28	1.535(3)
C7	C8	1.514(2)	C25	C26	1.526(3)
C8	C9	1.342(2)	C25	C27	1.527(3)
C8	C14	1.479(2)	C29	C30	1.500(3)
C9	C10	1.511(2)	C31	C32	1.495(3)

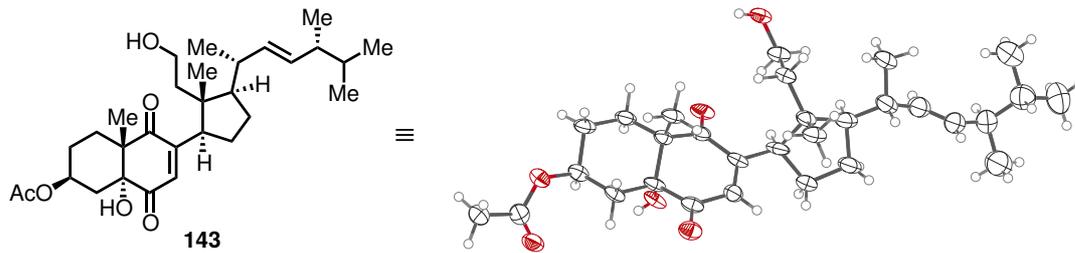
Tabelle 33. Bindungswinkel für 139.

Atom	Atom	Atom	Winkel/°	Atom	Atom	Atom	Winkel/°
C9	O1	C11	116.88(13)	C14	C13	C12	114.51(13)
C29	O2	C11	115.53(14)	C14	C13	C17	101.96(13)
C31	O4	C3	117.70(15)	C18	C13	C12	110.10(14)
C2	C1	C10	112.58(14)	C18	C13	C14	106.43(13)
C3	C2	C1	110.78(14)	C18	C13	C17	112.73(14)
O4	C3	C2	109.52(14)	C8	C14	C13	123.52(14)
O4	C3	C4	106.72(14)	C15	C14	C8	123.95(15)
C4	C3	C2	111.92(15)	C15	C14	C13	110.73(15)
C5	C4	C3	108.94(14)	C14	C15	C16	112.88(15)
C4	C5	C10	114.82(14)	C15	C16	C17	103.57(14)
C6	C5	C4	122.58(15)	C16	C17	C13	105.70(13)
C6	C5	C10	122.51(15)	C16	C17	C20	113.32(15)
C5	C6	C7	124.96(15)	C20	C17	C13	116.38(14)
C6	C7	C8	114.24(14)	C21	C20	C17	112.71(15)
C9	C8	C7	119.14(15)	C22	C20	C17	110.46(15)
C9	C8	C14	124.45(15)	C22	C20	C21	108.86(15)
C14	C8	C7	116.18(14)	C23	C22	C20	125.80(17)
O1	C9	C10	109.26(13)	C22	C23	C24	126.02(19)
C8	C9	O1	123.65(15)	C23	C24	C25	110.86(17)
C8	C9	C10	126.78(14)	C23	C24	C28	109.44(18)
C1	C10	C19	110.90(13)	C28	C24	C25	112.73(19)
C5	C10	C1	108.14(13)	C26	C25	C24	111.60(18)
C5	C10	C19	109.69(13)	C26	C25	C27	109.3(2)

C9	C10	C1	110.66(13)	C27	C25	C24	111.9(2)
C9	C10	C5	111.36(13)	O2	C29	C30	110.87(17)
C9	C10	C19	106.10(13)	O3	C29	O2	123.34(16)
O1	C11	O2	105.47(12)	O3	C29	C30	125.80(19)
O1	C11	C12	111.14(14)	O4	C31	C32	111.89(18)
O2	C11	C12	107.61(13)	O5	C31	O4	124.10(18)
C11	C12	C13	111.38(13)	O5	C31	C32	124.0(2)
C12	C13	C17	110.88(13)				

Tabelle 34. Wasserstoffkoordinaten ($\text{\AA} \times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **139**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H1A	1185.36	5713.94	5423.35	22
H1B	-748.67	5068.94	5305.82	22
H2A	1551.26	5046.9	6099.57	25
H2B	-874.1	5346.55	6044.02	25
H3	-1908.26	3883.46	5878.4	23
H4A	2458.79	3356.64	5985.1	22
H4B	538.25	2697.73	5869.72	22
H6	415.33	2351.3	5146.77	19
H7A	-229.32	3026.8	4454.43	19
H7B	2088.45	2596.17	4469.12	19
H11	1197.44	5556.37	4198.56	20
H12A	5622.87	5978.39	4104.3	22
H12B	3933.69	5989.16	3722.06	22
H14	1783.89	4487.18	3948.71	18
H15	1430.33	3044.22	3734.84	22
H16A	3143.24	3582.04	3072.08	24
H16B	5049.07	3120.1	3334.49	24
H17	4058.88	4955.88	3266.47	21
H18A	6446.99	4450.38	4468.76	27
H18B	7950.17	4756.58	4083.9	27
H18C	7031.73	3764.46	4096.08	27
H19A	4411.6	4509.87	5759.47	29
H19B	4996.12	5150.36	5368.58	29
H19C	5410.87	4102.93	5332.16	29
H20	8178.19	4180.23	3384.17	25
H21A	9532.41	5558.33	3129.88	42
H21B	8223.63	5707.21	3562.02	42
H21C	7177.61	5955.72	3111.84	42
H22	6319.56	4646.37	2574.32	26
H23	9186.95	3323	2783.49	30
H24	7636.25	3878.8	1963.44	33
H25	11428.28	2864.17	2122.46	39
H26A	13363.01	4153.63	1947.38	56
H26B	11896.69	4342.28	2354.75	56
H26C	11205.78	4704.88	1894.8	56
H27A	10042.61	3598.48	1326.79	70
H27B	10104.54	2559.25	1436.69	70
H27C	12271.1	3108.52	1396.25	70
H28A	7899.95	2049.33	2216.14	64
H28B	7082.28	2391.86	1761.08	64
H28C	5725.06	2594.66	2181.96	64
H30A	-1028.99	8213.38	4639.81	44
H30B	1307.68	8304.48	4444.21	44
H30C	1001.83	8051.92	4936.85	44
H32A	-3477.52	3964.33	7270.66	47
H32B	-1021.08	3711.7	7223.5	47
H32C	-2803.65	2967.75	7152.89	47

(22E)-5 α ,11-Dihydroxy-6,9-dioxo-9,11-secoergosta-7,22-dien-3 β -ylacetat (**143**)**Tabelle 35.** Kristall- und Strukturdaten von **143**.

Summenformel	C ₃₀ H ₄₆ O ₆
Molmasse	502.68
Temperatur/K	99.99
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
a/Å	9.5975(9)
b/Å	9.8045(10)
c/Å	16.3910(17)
α /°	90
β /°	97.663(7)
γ /°	90
Volumen/Å ³	1528.6(3)
Z	2
$\rho_{\text{ber.}}/\text{g/cm}^3$	1.092
μ/mm^{-1}	0.595
F(000)	548.0
Kristallgröße/mm ³	0.26 × 0.19 × 0.05
Strahlung	CuK α ($\lambda=1.54178$)
2 Θ -Bereich der Datensammlung/°	5.44 to 152.39
Bereich der Indizes	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 19
Anzahl gemessene Reflexe	16787
Unabhängige Reflexe	5202 [R _{int} = 0.1174, R _{sigma} = 0.1246]
Reflexe/festgehalten/Parameter	5202/1/340
Goodness-of-fit gegen F ²	1.074
R-Wert [I >= 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0945, wR ₂ = 0.1803
R-Wert [alle Daten]	R ₁ = 0.1661, wR ₂ = 0.2117
Größte und kleinste Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.28/-0.33
Flack-Parameter	0.4(2)

Tabelle 36. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und equivalent isotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **143**. U_{eq} ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
O1	8585(7)	3784(7)	3764(5)	40.4(18)
O2	8530(6)	7080(6)	3444(4)	46.1(16)
O3	5178(6)	2922(6)	3835(4)	42.7(16)
O4	1361(6)	3320(6)	4042(4)	38.8(16)
O5	10560(6)	4963(6)	6195(4)	42.5(15)
O6	12406(6)	4562(7)	5510(4)	48.4(17)
C1	7131(8)	3532(10)	5202(5)	43(2)
C2	8267(8)	4017(10)	5884(6)	43(2)
C3	9597(8)	4419(9)	5515(6)	37(2)
C4	9293(8)	5487(9)	4839(5)	36(2)
C5	8172(8)	4972(8)	4176(5)	35(2)
C6	7844(8)	6034(9)	3499(6)	37(2)

C7	6641(8)	5707(9)	2866(6)	40(2)
C8	5676(8)	4765(9)	2986(5)	36(2)
C9	5809(8)	3989(9)	3789(5)	35(2)
C10	6787(8)	4585(8)	4508(5)	32(2)
C11	1932(9)	3500(9)	3287(6)	41(2)
C12	2435(8)	4944(9)	3200(5)	36(2)
C13	3071(8)	5277(10)	2401(5)	40(2)
C14	4439(8)	4422(11)	2351(6)	47(3)
C15	4669(9)	4532(12)	1439(5)	53(3)
C16	3209(9)	4747(14)	939(6)	65(3)
C17	2141(9)	4855(12)	1581(5)	50(3)
C18	3387(10)	6806(10)	2398(6)	47(3)
C19	6048(8)	5856(9)	4821(6)	41(2)
C20	856(9)	5685(13)	1246(6)	58(3)
C21	-201(9)	5933(13)	1857(6)	64(3)
C22	88(10)	5087(13)	483(6)	58(3)
C23	-304(10)	5642(14)	-228(6)	64(3)
C24	-1199(11)	5075(14)	-954(6)	68(3)
C25	-2611(12)	5883(13)	-1106(7)	70(3)
C26	-3418(12)	5689(17)	-374(8)	101(5)
C27	-3541(13)	5479(16)	-1905(8)	91(4)
C28	-405(12)	5124(17)	-1702(7)	92(5)
C29	11938(9)	4943(10)	6123(6)	44(2)
C30	12802(9)	5503(12)	6876(6)	58(3)

Tabelle 37. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **143**. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:
 $-2\pi^2[h^2a^*^2U_{11} + 2hka^*b^*U_{12} + \dots]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	19(3)	35(4)	68(5)	-5(3)	11(3)	-1(3)
O2	43(4)	37(4)	61(4)	0(3)	14(3)	-6(3)
O3	32(3)	25(3)	74(5)	6(3)	19(3)	-11(3)
O4	27(3)	35(4)	57(4)	4(3)	16(3)	-1(3)
O5	30(3)	46(4)	52(4)	-5(3)	6(3)	3(3)
O6	31(3)	54(5)	61(4)	3(4)	10(3)	-5(3)
C1	27(4)	48(6)	58(6)	11(5)	17(4)	0(4)
C2	32(5)	45(6)	55(6)	5(5)	21(4)	6(4)
C3	29(4)	30(5)	55(6)	1(4)	10(4)	-1(4)
C4	24(4)	29(5)	56(6)	-2(4)	12(4)	7(4)
C5	23(4)	21(5)	63(6)	2(4)	18(4)	3(3)
C6	30(5)	26(5)	56(6)	-7(4)	15(4)	-4(4)
C7	31(4)	42(6)	46(6)	5(5)	7(4)	0(4)
C8	19(4)	37(5)	54(6)	-4(5)	12(4)	-2(4)
C9	27(4)	42(6)	39(5)	1(4)	14(4)	6(4)
C10	25(4)	25(5)	48(5)	9(4)	12(4)	2(4)
C11	35(5)	37(6)	55(6)	-4(5)	20(4)	1(4)
C12	26(4)	37(5)	46(5)	-8(4)	11(4)	-2(4)
C13	28(4)	51(6)	44(5)	-4(4)	12(4)	7(4)
C14	26(4)	62(7)	57(6)	-2(5)	23(4)	-6(4)
C15	29(5)	79(8)	52(6)	6(6)	15(4)	6(5)
C16	31(5)	115(10)	51(6)	-9(7)	15(4)	-8(6)
C17	37(5)	70(7)	48(6)	-4(6)	19(4)	0(5)
C18	40(5)	40(6)	66(7)	5(5)	26(5)	5(4)
C19	30(4)	33(5)	65(6)	7(5)	24(4)	7(4)
C20	31(5)	88(9)	56(7)	-4(6)	9(5)	0(5)
C21	32(5)	100(9)	63(7)	1(7)	15(5)	11(6)
C22	45(5)	78(8)	52(7)	-8(6)	10(5)	-3(5)
C23	47(6)	99(10)	45(7)	-1(6)	5(5)	-3(6)
C24	54(6)	95(10)	53(7)	7(7)	3(5)	7(6)
C25	69(7)	68(8)	74(8)	1(7)	8(6)	-6(6)

C26	57(7)	151(15)	96(10)	13(10)	14(7)	5(9)
C27	79(8)	103(11)	83(9)	-5(8)	-16(7)	3(8)
C28	68(8)	136(14)	73(8)	-12(9)	11(7)	-5(9)
C29	43(5)	36(6)	53(6)	5(5)	2(5)	-3(4)
C30	40(5)	79(8)	55(6)	9(6)	1(5)	-11(6)

Tabelle 38. Bindungslängen für 143.

Atom	Atom	Länge/Å	Atom	Atom	Länge/Å
O1	C5	1.429(10)	C10	C19	1.554(11)
O2	C6	1.229(10)	C11	C12	1.508(12)
O3	C9	1.216(10)	C12	C13	1.552(11)
O4	C11	1.430(9)	C13	C14	1.569(11)
O5	C3	1.451(10)	C13	C17	1.566(12)
O5	C29	1.343(10)	C13	C18	1.530(13)
O6	C29	1.212(10)	C14	C15	1.543(12)
C1	C2	1.530(12)	C15	C16	1.540(12)
C1	C10	1.540(11)	C16	C17	1.568(11)
C2	C3	1.535(11)	C17	C20	1.519(13)
C3	C4	1.524(12)	C20	C21	1.536(12)
C4	C5	1.511(11)	C20	C22	1.485(14)
C5	C6	1.524(12)	C22	C23	1.295(14)
C5	C10	1.549(9)	C23	C24	1.481(15)
C6	C7	1.481(12)	C24	C25	1.561(15)
C7	C8	1.341(11)	C24	C28	1.528(14)
C8	C9	1.511(11)	C25	C26	1.525(14)
C8	C14	1.509(12)	C25	C27	1.535(16)
C9	C10	1.522(12)	C29	C30	1.497(13)

Tabelle 39. Bindungswinkel für 143.

Atom	Atom	Atom	Winkel/°	Atom	Atom	Atom	Winkel/°
C29	O5	C3	117.5(7)	C11	C12	C13	116.3(7)
C2	C1	C10	113.2(7)	C12	C13	C14	111.0(7)
C1	C2	C3	109.9(7)	C12	C13	C17	115.2(7)
O5	C3	C2	105.7(7)	C17	C13	C14	101.5(7)
O5	C3	C4	110.2(7)	C18	C13	C12	108.0(7)
C4	C3	C2	112.0(7)	C18	C13	C14	110.8(7)
C5	C4	C3	110.0(7)	C18	C13	C17	110.3(8)
O1	C5	C4	113.4(7)	C8	C14	C13	115.6(7)
O1	C5	C6	104.9(7)	C8	C14	C15	116.9(7)
O1	C5	C10	105.8(6)	C15	C14	C13	104.0(8)
C4	C5	C6	110.7(7)	C16	C15	C14	106.7(6)
C4	C5	C10	113.0(7)	C15	C16	C17	106.3(7)
C6	C5	C10	108.6(6)	C13	C17	C16	104.2(7)
O2	C6	C5	124.3(8)	C20	C17	C13	120.7(8)
O2	C6	C7	120.3(8)	C20	C17	C16	111.4(8)
C7	C6	C5	115.4(7)	C17	C20	C21	115.1(8)
C8	C7	C6	122.3(8)	C22	C20	C17	112.4(9)
C7	C8	C9	119.7(8)	C22	C20	C21	108.3(7)
C7	C8	C14	123.2(8)	C23	C22	C20	130.1(12)
C14	C8	C9	117.1(7)	C22	C23	C24	129.3(12)
O3	C9	C8	120.1(8)	C23	C24	C25	109.6(10)
O3	C9	C10	123.0(8)	C23	C24	C28	109.6(9)
C8	C9	C10	116.9(7)	C28	C24	C25	111.8(10)
C1	C10	C5	108.4(6)	C26	C25	C24	109.4(10)
C1	C10	C19	110.8(7)	C26	C25	C27	109.9(10)
C5	C10	C19	111.8(6)	C27	C25	C24	113.5(10)

C9	C10	C1	111.3(7)	O5	C29	C30	111.5(8)
C9	C10	C5	107.0(6)	O6	C29	O5	123.7(9)
C9	C10	C19	107.5(6)	O6	C29	C30	124.7(8)
O4	C11	C12	111.2(7)				

Tabelle 40. Wasserstoffkoordinaten ($\text{\AA} \times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **143**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H1	9250(100)	3760(130)	3920(70)	60(40)
H4	1870(120)	3930(130)	4560(70)	100(40)
H1A	6263.33	3327.83	5445.41	52
H1B	7446.96	2675.75	4964.97	52
H2A	8491.56	3278.07	6292.75	51
H2B	7917.45	4810.45	6170.5	51
H3	10018.09	3590.67	5289.13	45
H4A	8973.02	6342.38	5076.06	43
H4B	10163.64	5686.69	4598.17	43
H7	6549.92	6181.15	2355.95	48
H11A	1204.42	3280.68	2818.45	49
H11B	2728.04	2862.32	3270.4	49
H12A	3152.64	5146.6	3676.7	43
H12B	1631.91	5565.98	3233.09	43
H14	4193.86	3448.81	2445.89	56
H15A	5293.14	5311.3	1359.86	63
H15B	5105.76	3687.57	1260.69	63
H16A	2965.33	3968.9	562.11	78
H16B	3196.78	5593.26	608.74	78
H17	1802.34	3907.19	1666.27	60
H18A	3827.61	7033.68	1909.81	71
H18B	4026.15	7043.85	2894.82	71
H18C	2508.54	7319.2	2388.34	71
H19A	5881.41	6530.9	4377.51	62
H19B	6647.47	6255.15	5290.8	62
H19C	5147.47	5582.03	4990.81	62
H20	1202.71	6601.03	1094.69	70
H21A	-1005.9	6448.84	1584.12	96
H21B	254.87	6453.12	2329.07	96
H21C	-525.14	5055.18	2046.48	96
H22	-154.37	4152.52	522.59	70
H23	32.01	6541.48	-292.82	76
H24	-1413.93	4101.03	-839.3	82
H25	-2380.16	6874.31	-1142.1	84
H26A	-4213.11	6324.22	-418.78	151
H26B	-2792.31	5867.07	137.89	151
H26C	-3768.32	4750.23	-369.8	151
H27A	-3781.62	4509.62	-1883.46	136
H27B	-3030.95	5644.94	-2374.68	136
H27C	-4404.02	6025.04	-1965.48	136
H28A	-144.3	6068.61	-1804.95	138
H28B	-1006.85	4768.62	-2185.4	138
H28C	446.97	4564.97	-1595.8	138
H30A	12832.42	4839.95	7325.27	87
H30B	12381.09	6355.04	7038.38	87
H30C	13759.64	5681.84	6757.25	87