

Studien zur Synthese A/B-Ring modifizierter Steroide des Cyclocitrinol-Typs

Kurzzusammenfassung

Die Cyclocitrinole sind außergewöhnliche C₂₅-Steroide, die anstatt des normalen A/B Ringsystems über eine Bicyclo[4.4.1]undec-1-en-Substruktur verfügen und somit einzigartig unter allen natürlich vorkommenden Steroiden sind. Darüber hinaus zeigen die Cyclocitrinole interessante biologische Wirkungen. In dieser Arbeit wird erstmals die Synthese von Verbindungen beschrieben, die das vollständige Kohlenstoffgrundgerüst dieser Naturstoffklasse aufweisen und neben dem Bicyclo[4.4.1]undec-1-en-Ringsystem über eine 23-Deoxy-Neocyclocitrinol Seitenkette verfügen. Zu den wesentlichen Elementen der beschriebenen Strategie zählen eine stereospezifische, Zink vermittelte, reduktive Fragmentierung zum Aufbau der Bicyclo[4.4.1]undec-1-en-Substruktur und die stereoselektive Einführung der Seitenkette. Ein zweites Teilprojekt dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von 1 α ,2 α -Epoxy-17,17-ethandiyldioxy- $\Delta^{4,6}$ -androstadien-3-on, das in der seltenen Raumgruppe P6₁ kristallisiert und durch Selbstorganisation parallele Röhrenstrukturen aufbaut, die alleine durch *van-der-Waals*-Kräfte sowie durch C-H \cdots O Wechselwirkungen stabilisiert werden.

Abstract

The cyclocitrinols are unusual C₂₅ steroids possessing a bicyclo[4.4.1]undec-1-ene substructure, which replaces the decalin A/B-ring systems of normal steroids. Besides their structural uniqueness, the cyclocitrinols exhibit some promising biological activities. This work discloses the first synthesis of compounds with the complete carbon skeleton of the cyclocitrinols and a 23-deoxy-neocyclocitrinol side chain. Key steps of the elaborated strategy are a stereospecific zinc-mediated reductive fragmentation to form the desired bicyclo[4.4.1]undec-1-ene ring system and the stereoselective introduction of the side chain. A second project was dedicated to the examination of 1 α ,2 α -epoxy-17,17-ethandiyldioxy- $\Delta^{4,6}$ -androstadien-3-one, which crystallizes in the rare P6₁ space group and self assembles to parallel channel structures which are only stabilized by *van-der-Waals* forces and by weak C-H \cdots O contacts.
