

Gerhard Rücker

Zur Struktur des Nardosinons, II^{1,2)}

Die Struktur des thermischen und alkalischen Spaltproduktes

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster

(Eingegangen am 25. Februar 1969)

■
Durch Kochen von Nardosinon in Xylol bzw. mehrtägiges Stehenlassen in Benzol in Gegenwart von Natriumäthylat bei Raumtemperatur entsteht eine Verbindung, für die die Struktur **8** des 4a.5-Dimethyl- Δ^8 -octalindions-(1.3) abgeleitet wird.

■
Das Nardosinon (**7**)²⁾ spaltet in siedendem Xylol bzw. mit Natriumäthylat (Benzol, Raumtemp.) Aceton ab und geht in eine kristalline Verbindung (**8**) ($C_{12}H_{16}O_2$) über, die im Gegensatz zu **7** keine Peroxid-Gruppe besitzt. **8** bildet bei der Hydrierung (PtO_2) die gesättigte Verbindung **9** ($C_{12}H_{18}O_2$). **8** und **9** zeigen alle Eigenschaften, die für *trans*-fixierte, enolisierbare β -Diketone charakteristisch sind (Alkalilöslichkeit; Eisenchlorid-Reaktion³⁾; pK_A -Werte: **8**: 6.4; **9**: 6.6^{3,4)}; UV-Spektren⁵⁾; IR-Spektren (Tab. 1); Methylierung).

Mit Natriumhypobromit lassen sich **8** und **9** wie Decalindion-(1.3)⁶⁾ unter Bildung von Bromoform zu den Dicarbonsäuren **11** und **12** aufspalten; **11** geht durch Hydrierung (PtO_2) in **12** über. Die Säure **12** ($C_{11}H_{18}O_4$), die monocyclisch ist, bildet durch Erhitzen bzw. Erhitzen mit Acetanhydrid oder mit Acetylchlorid ein sechs-gliedriges

1) Auszug aus der Habilitationsschrift, Univ. Münster 1968. (Über diese Ergebnisse wurde in einer vorläufigen Mitteilung berichtet: G. Rücker, Tetrahedron Letters [London] 1968, 3615.)

2) I. Mitteil.: G. Rücker, Chem. Ber. 102, 2691 (1969), vorstehend.

3) H. Henecka und B. Eistert in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 2, S. 380, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1953; E. G. Meek, J. H. Turnbull und W. Wilson, J. chem. Soc. [London] 1953, 2891; H. Stetter und H. Heidel, Chem. Ber. 99, 2172 (1966); G. Schwarzenbach und C. Wittwer, Helv. chim. Acta 30, 663 (1947).

4) J. D. Roberts, E. A. McEl Hill und R. Armstrong, J. Amer. chem. Soc. 71, 2923 (1949).

5) B. Eistert und W. Reiss, Chem. Ber. 87, 92, 108 (1954); E. G. Meek, J. H. Turnbull und W. Wilson, J. chem. Soc. [London] 1953, 811; T. A. Geismann, J. Amer. chem. Soc. 75, 4008 (1953).

6) C. A. R. Kon und M. Qudrat-I-Khuda, J. chem. Soc. [London] 1926, 3071.

7) H. H. Wasserman und H. E. Zimmerman, J. Amer. chem. Soc. 72, 5787 (1950); G. Stork und R. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 75, 3291 (1953); R. C. Cook, Chem. and Ind. 1955, 142; W. G. Dauben und W. W. Epstein, J. org. Chemistry 24, 1595 (1959).

cyclisches Carbonsäureanhydrid **15** (IR-Spektrum⁸⁾: 1812 s, 1770/cm s (KBr) bzw. 1827 s, 1767/cm s (CHCl₃)⁷⁾. **15** geht durch Verseifen wieder in **12** über; in ein Keton kann **12** durch Erhitzen auf 210–250° (30 Torr) nicht übergeführt werden⁹⁾.

Tab. 1. Die Banden im Carbonyl-Bereich in den IR-Spektren von **8**, **9** und von Dimedon^{a)}

	KBr			Keto		ν [cm ⁻¹] CHCl ₃		Tetrahydrofuran		Enol	
8	1589 (10)	1575 (8)	1478 (6)	1720 (3)	1685 (3)	1610 (10)	1572 (9)	1720 (1)	1688 (2)	1638 (10)	1580 (10)
9	1615 (10)	1575 (9)	1520 (9)	1724 (9)	1700 (10)		1608 (5)	1738 (5)	1718 (8)	1663 (9)	1628 (10)
Dimedon ^{b)}	1615 (10)	1590 (9)	1515 (9)	1735 (8)	1708 (10)		1608 (10)	1734 (1)	1713 (2)	1655 (10)	1616 (10)

^{a)} In Klammern: relative Intensität bezogen auf die stärkste Bande des Spektrums (=10).

^{b)} K. Nakanishi, T. Goto und E. Eguchi, 10th Annual Meeting of Chem. Soc. Japan, April 1957; ref. K. Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy, Holden-Day Inc., San Francisco 1962.

Weitere Aufschlüsse über die Struktur von **12** erhält man aus dem NMR-Spektrum¹⁰⁾. Eine der Carboxyl-Gruppen ist an eine Methylen-Gruppe (δ 2.48 ppm; s (2)) gebunden, die einem tertiären C-Atom benachbart ist. Die zweite ist einem Methin-Proton (δ 2.85 ppm; t (1); J 7.5 Hz) benachbart, dem sich eine CH₂-Gruppe anschließt. **12** besitzt außerdem eine sekundäre (δ 0.92 ppm; d (3); J 6 Hz) und eine tertiäre (δ 0.93 ppm; s (3)) Methyl-Gruppe sowie 7 gesättigte Protonen (δ 1.1–2.1 ppm; m (7)).

Die Stellung der sekundären Methyl-Gruppe ergibt sich aus dem NMR-Spektrum von **11**. Durch Entkopplung des olefinischen Protons (δ 7.09 ppm; t (1); J 4 Hz) und der allylischen Methylen-Gruppe (δ 1.9–2.4 ppm; m (2)) erscheint die letztere als Triplet (J 5.5 Hz). Eine solche Aufspaltung ist nur mit der Stellung der Methyl-Gruppe an C-6 zu vereinbaren. Die Protonen der Methylen-Gruppe, die einer Carboxyl-Gruppe benachbart sind, zeigen Diastereotopie¹¹⁾; sie bilden ein AB-System (δ_A 3.43 ppm, δ_B 2.47 ppm (2), J_{AB} 14 Hz). Weitere Signale liegen im NMR-Spektrum von **11** bei δ 1.03 ppm (d (3); J 6.5 Hz; >CH-CH_3), 1.22 ppm (s (3); $-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$) sowie bei 1.3–1.9 ppm (3). Die Struktur des Anhydrids **14** steht ebenfalls mit den spektroskopischen Daten in guter Übereinstimmung.

Diese Ergebnisse führen für das alkalische bzw. thermische Spaltprodukt von **7** zur Struktur **8** eines 4a,5-Dimethyl- Δ^8 -octalindions-(1,3)¹²⁾. Diese Konstitution steht in guter Übereinstimmung mit dem NMR-Spektrum (Tab. 2). Das gleiche

⁸⁾ s = stark, m = mittelstark, w = schwach.

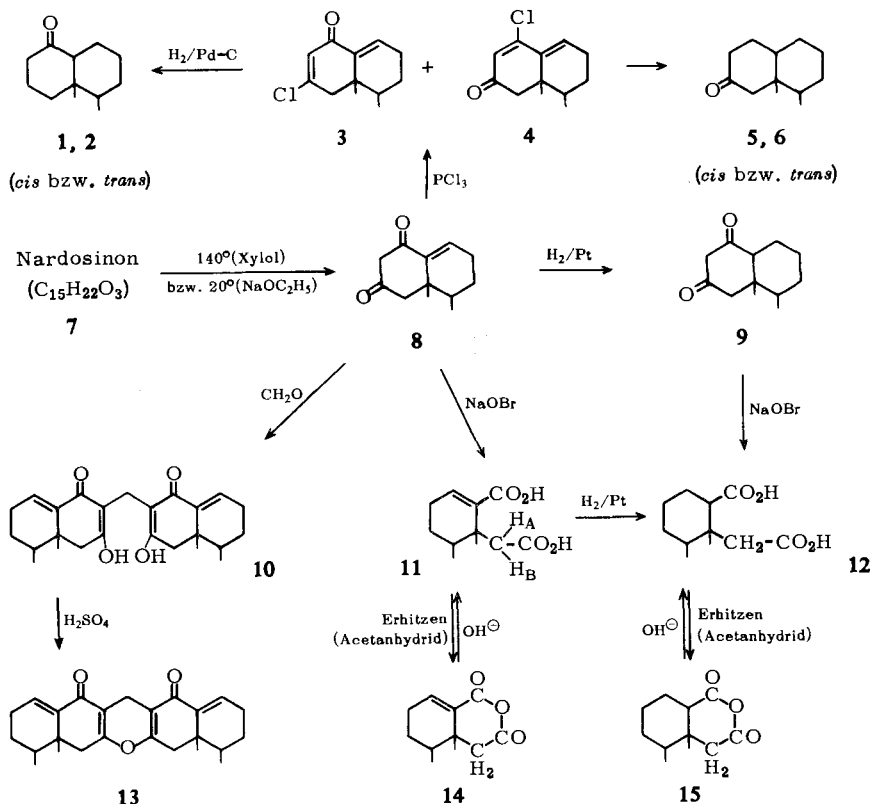
⁹⁾ Weygand-Hilgetag, Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 939, J. A. Barth-Verlag, Leipzig, 1964; L. F. Fieser und M. Fieser, Steroide, S. 68, 73, Verlag Chemie, Weinheim 1961.

¹⁰⁾ Tetramethylsilan als äußerer Standard; s = Singulett; d = Dublett; t = Triplet; m = Multiplett. Die elektronisch integrierten Protonenzahlen sind in Klammern angegeben.

¹¹⁾ K. Mislow, Einführung in die Stereochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

¹²⁾ IUPAC-Nomenklatur: 1,3-Dioxo-4a,5-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-naphthalin.

gilt für die Konstitution von **9**¹³⁾, dessen Massenspektrum außerdem die gleichen (M – X)-Signale aufweist wie Dimedon¹⁴⁾.



Kondensation von **8** mit Benzaldehyd¹⁵⁾ führt zu einem Addukt, mit Formaldehyd¹⁶⁾ dagegen zu zwei Verbindungen, von welchen eine (**10**) zum Pyran-Derivat **13** cyclisiert^{16, 17)}. **8** kann durch katalytische Hydrierung der Enolchloride (**3** bzw. **4**) zu vier Dimethyldecalonen **1**, **2**, **5**, **6** abgebaut werden (Tab. 3), die offenbar zwei *cis-trans*-isomere Paare darstellen. Die Massenspektren zweier dieser Verbindungen (**5**, **6**) stimmen recht gut mit dem des von *Djerassi* und Mitarbb.^{18–20)} beschriebenen (+)-

¹³⁾ IUPAC-Nomenklatur: 1.3-Dioxo-4a.5-dimethyl-1.2.3.4.4a.5.6.7.8.8a-decahydro-naphthalin.

¹⁴⁾ T. Goto, A. Tatamatsu, Y. Nakjima und H. Tsuyama, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 757.

¹⁵⁾ G. A. Swan in A. Weisberger: Elucidation of Structures by Physical and Chemical Methods, Bd. XI/1, S. 484, Interscience Publishers, New York 1963.

¹⁶⁾ H. Stetter und W. Dierichs, Chem. Ber. **85**, 290 (1952).




¹⁷⁾ D. Vorländer, Liebigs Ann. Chem. **309**, 348 (1899).

¹⁸⁾ J. E. Gurst und C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5542 (1964).

¹⁹⁾ L. H. Zalkow, F. X. Markley und C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6354 (1960).



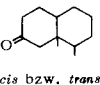
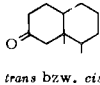

²⁰⁾ C. Djerassi, L. A. Mitscher und B. Mitscher, J. Amer. chem. Soc. **81**, 947 (1959).

Tab. 2. Charakteristische Signale in den NMR-Spektren von 8, 9 und von Dimedon

		a) $-\text{CH}=\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CO}$			$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}\langle$	$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$ $-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}-$
8 ^{b)}	8.0	6.60 t (1; J 4 Hz)	5.38 s (1)	—	1.02 s (3)	0.94 d (3; J 6 Hz)	2.30 (4) 1.55 (3)
9 ^{b)}	7.6	—	5.30 s (1)	—	0.82 s (3)	0.86 d (3; J 6 Hz)	3.5–1.1 (10)
8-Methyläther (8 a) ^{c)}	—	6.63 t ^{d)} (1; J 4 Hz)	5.23 s (1) s	3.73 s (3)	0.92 s (3)	0.87 d (3; J 6 Hz)	2.23 (4) 1.50 (2) 1.20 (1)
8-Methyläther (8 b) ^{c)}	—	6.40 t (1; J 4 Hz)	5.18 s (1)	3.68 s (3)	0.95 s (3)	0.93 d (3; J 6 Hz)	2.25 (4) 1.50 (3)
9-Methyläther ^{c)}	—	—	5.35 s (1)	3.68 s (3)	0.82 s (3)	0.86 d (3; J 6 Hz)	2.32 (2) 2.30–1.0 (8)
Dimedon ^{c)}	7.1	—	5.45 s (1)	—	1.1 s (6)	—	2.22 (4)

a) In Gegenwart einer Spur HCl. b) In CDCl_3 mit 20% Hexadeuterodimethylsulfoxid. c) In CDCl_3 .d) $-\text{CH}=\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}-$

Tab. 3. Die Eigenschaften der Dimethyldecalone (1, 2, 5, 6 und 16)

Struktur	Cotton-Effekt $[\alpha]_{307}^c$ ($c \approx 1$; CH_3OH)	Charakteristische Signale (%) im Massenspektrum ²¹⁾										2,4-Dinitro- phenylhydrazon Schmp. (CH_3OH)
		180	165	147	137	136	125	123	122	111	109	
1  <i>cis</i> bzw. <i>trans</i>	negativ -228°	26	32	5	16	8	10	8	5	92	37	130–131 ^o
2  <i>trans</i> bzw. <i>cis</i>	positiv $+863^\circ$	32	39	7	22	—	13	10	5	25	44	198–201 ^o
5  <i>cis</i> bzw. <i>trans</i>	positiv $+250^\circ$	51	14	11	13	20	—	46	100	13	71	200–202 ^o
6  <i>trans</i> bzw. <i>cis</i>	negativ -58°	43	11	8	9	11	—	44	100	11	70	52–57 ^o
16 ¹⁸⁻²⁰⁾  (+)- <i>trans</i>	positiv $+1755^\circ$	62	14	10	13	13	—	62	100	15	94	140.5–141.5 ^o

²¹⁾ Die Elektronenenergie betrug, wenn nicht anders angegeben, 70 eV. Feste Stoffe wurden direkt in die Ionenquelle eingeführt.

trans-4a.5-Dimethyl-decalons-(3) (**16**) überein. Die Massenspektren von **1** und **2** entsprechen dagegen den Spektren der α -Decalone, die sich von denjenigen der β -Decalone in charakteristischer Weise unterscheiden²²⁾.

Beschreibung der Versuche

Die Spektren wurden mit dem UV-Spektralphotometer RPQ 20 A (Zeiss), dem IR-Spektrophotometer Modell 21 (Perkin-Elmer), dem NMR-Spektrometer A 60 mit Spin-Entkoppler V 6058 A (Varian), dem Massenspektrometer RMU-6 D (Hitachi-Perkin-Elmer)²¹⁾, dem Polarimeter LEPA 1 (Zeiss) und dem Spektropolarimeter P 22 (Perkin-Elmer) aufgenommen. Zur Dünnschichtchromatographie verwendete man Kieselgel PF₂₅₄ (Merck). Die Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt.

4a.5-Dimethyl- Δ^8 -octalindion-(1.3) (**8**)¹²⁾

a) 20.0 g (0.08 Mol) *Nardosinon* (**7**) wurden in 800 ccm Xylol 5 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht und das über Nacht im Eisschrank auskristallisierte **8** abgesaugt. Das Filtrat wurde weitere 5 Stdn. gekocht, dreimal mit 5proz. Natronlauge ausgeschüttelt, und die wäbr. Phase nach Ansäuern ausgeäthert. Ausb. 12.7 g (82%).

b) 0.09 g (3.6 mMol) **7** wurden 3 Tage bei Raumtemp. in 10 ccm abs. Benzol mit 0.5 g *NaOC₂H₅* behandelt, mit Wasser verdünnt, angesäuert, ausgeäthert und die Äther-Phase mit 5proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Ansäuern der wäbr. Phase wurde wie unter a) aufgearbeitet. Ausb. 0.20 g (28%). Gelbliche Nadeln. Schmp. 210–212° (Xylol). $[\alpha]_D^{20}$: +44° (*c* = 0.92; CHCl₃).

UV (Äthanol): λ_{\max} (ϵ) 297 (14700); (Äthanol + NaOH): 311.5 nm (18200).

IR (KBr): 2950 s, 2910 s (CH); 2900–2300 m (OH); 1640 s, 1589 s (CO); 1575 s, 1517 m (C=C); 1480 m; 1417 m; 1363 m; 1340 m; 1310 m; 1290 m; 1248 s; 1234 s; 1204 m; 1132 s; 1092 m; 1065 m; 1025 m; 970 m; 905 w; 893 m; 868 w; 833 m; 818 w; 748/cm m.

NMR: Tab. 2.

Massenspektrum (150°) *m/e* (%): 192 (65; M⁺); 177 (16); 164 (8); 150 (37); 149 (20); 135 (84); 122 (36); 108 (100); 93 (46); 91 (59); 80 (55); 79 (82); 77 (52); 68 (25); 65 (34); 53 (35); 41 (70); 39 (69).

C₁₂H₁₆O₂ (192.3) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 74.69 H 8.33

Mol.-Gew. 195 (kryoskop. in Aceton); 192 (massenspektrometr.)

Nachweis von Aceton bei der Darstellung von 8: Zu a): Der Rückflußkühler wurde mit einem mit Wasser gefüllten U-Rohr verbunden. In der wäbr. Lösung wurde mit Acetest (Merck) bzw. nach *Legal Aceton* nachgewiesen.

Zu b): Nach dreitägigem Stehenlassen wurden 10 ccm Benzol abdestilliert und mit Wasser ausgeschüttelt. Die wäbr. Phase wurde nach Zugabe von 50 ccm *n*/10 NaOH 10 Min. mit 50 ccm *n*/10 J₂-Lösung geschüttelt, angesäuert und mit *n*/10 Na₂S₂O₃ entfärbt. Schmp. 120–121° (Methanol). Misch-Schmp. mit Jodoform: 118°.

pK_A-Wert: 12.6 mg (0.379 mMol) **8** wurden in 100 ccm 50proz. Methanol mit *n*/10 KOH potentiometrisch titriert⁴⁾ (25°; Meßkette: Glas- und Kalomelelektrode gegen pH 7 geeicht). Halbpunkt: 1.88 ccm *n*/10 KOH bei *pK* 6.40.

Hydroxylzahl (DAB 6): Ber. 2.1 ccm, gef. 2.04 ccm *n*/5 alkohol. KOH.

²²⁾ E. Lund, H. Budzikiewicz, J. M. Wilson und C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. **85**, 941 (1963); J. H. Beynon, R. A. Saunders und A. E. Williams, Appl. Spectroscopy **14**, 95 (1960); E. Lund, H. Budzikiewicz, J. M. Wilson und C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1528 (1963).

8-Acetat: Schmp. 138—140°; Mol.-Gew. 234 (massenspektrometr.).

8-Methyläther: 0.20 g (1.04 mMol) **8** wurden in Äther 24 Stdn. mit *Diazomethan* methyliert und schichtchromatographisch (0.5 mm) getrennt (Hexan/Essigester 8 : 2).

a) *1-Methoxy-4a.5-dimethyl-Δ^{1.8}-hexalon-(3)* (**8a**): Die Fraktion mit R_F 0.39 wurde eingedampft. Ausb. 58 mg (27%). Gelbliche Nadeln. Schmp. 65—70° (Äther).

UV (Äthanol): λ_{\max} (ϵ) 283 nm (18700).

NMR: Tab. 2.

Massenspektrum (200°) m/e (%): 206 (29; M⁺); 191 (22); 177 (3); 163 (12); 149 (10); 137 (21); 124 (20); 109 (14); 96 (20); 95 (20); 93 (29); 91 (20); 85 (23); 83 (24); 81 (23); 77 (22); 71 (47); 69 (45); 57 (94); 55 (66); 43 (100); 41 (85).

b) *3-Methoxy-4a.5-dimethyl-Δ^{2.8}-hexalon-(1)* (**8b**): Die Fraktion R_F 0.32 ergab gelbliche Nadeln. Ausb. 53 mg (25%). Schmp. 75—85° (Äther).

UV (Äthanol): λ_{\max} (ϵ) 274 nm (22000).

NMR: Tab. 2.

Massenspektrum (180°) m/e (%): 206 (34; M⁺); 191 (60); 178 (23); 163 (37); 149 (54); 135 (19); 121 (25); 108 (32); 93 (46); 91 (46); 85 (23); 83 (23); 77 (40); 71 (40); 70 (24); 69 (45); 57 (94); 55 (66); 43 (100); 41 (85).

4a.5-Dimethyl-4-benzyliden-Δ⁸-octalindion-(1.3): 0.5 g (2 mMol) **8** ließ man 4 Tage in 2 ccm absol. Äthanol mit 0.25 g *Benzaldehyd* und 0.5 ccm einer Lösung von 1 g Natrium in 50 ccm Äthanol stehen. Dann wurde in 20 ccm Wasser gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Gelbes Pulver. Schmp. 135—138° (Methanol). Ausb. 0.2 g (36%).

$C_{19}H_{20}O_2$ (280.4) Ber. C 81.39 H 7.19 Gef. C 80.92 H 7.27

Mol.-Gew. 280 (massenspektrometr.)

2.2'-Methylen-bis-[4a.5-dimethyl-Δ⁸-octalindion-(1.3)] (**10**): 0.10 g (0.52 mMol) **8** wurden in 10 ccm Äthanol und 3.3 ccm wäbr. 40proz. *Formalin*-Lösung 1 Stde. unter Rückflußkühlung gekocht. Nach Verdünnen mit 100 ccm Wasser wurde alkalisiert und ausgeäthert. Die Äther-Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Gelbe Kristalle. Schmp. 194—196° (Methanol). Ausb. 0.09 g (88%).

UV (Äthanol): λ_{\max} 297 nm.

IR (CCl₄): 2950 s; 2540 m; 1735 m; 1588 s; 1457 m; 1428 m; 1383 s; 1352 m; 1303 m; 1283 s; 1245 m; 1177 m; 1152 m; 1120 w; 1096 m; 1050 w; 1018 w; 1007 w; 978 w; 949 m; 892 m; 873 m; 717/cm m.

NMR (CDCl₃): δ 6.30 (t; J 4 Hz; $-\text{CH}=\text{C}-\text{CO}$); 3.38 (s; $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 2.87—2.0 (m); 1.8—1.2 (m); 1.1 ppm (m).

Massenspektrum (180°) m/e (%): 397 (28; M⁺ + 1)²³); 396 (100; M); 243 (40); 192 (65); 189 (38); 177 (40); 162 (37); 150 (40); 136 (81); 108 (77); 107 (77).

$C_{25}H_{32}O_4$ (396.5) Ber. C 75.72 H 8.13 Gef. C 75.38 H 8.15

Mol.-Gew. 396 (massenspektrometr.)

10-Methyläther: 0.05 g (0.13 mMol) **10** wurden in Äther mit *Diazomethan* methyliert und schichtchromatographisch (1 mm) getrennt (Hexan/Essigester 75 : 25). Die Fraktion mit R_F 0.80 wurde gesammelt. UV (Äthanol): λ_{\max} 295 nm; Fraktion R_F 0.31: UV (Äthanol): λ_{\max} 276 nm. Mol.-Gew. 424 (massenspektrometr.).

²³ D. J. Blythin und E. S. Weight, J. chem. Soc. [London] C 1968, 993.

12.14-Dioxo-4.4a.7a.8-tetramethyl-2.3.4.4a.5.7.7a.8.9.10.12.14-dodecahydro-13H-dibenzo-[b.i]xanthen (13): 0.09 g (0.23 mMol) **10** wurden mit 7 ccm Äthanol und 5 Tropfen konz. Schwefelsäure 3 Std. unter Rückflußkühlung gekocht und nach Zugabe von Wasser ausgeäthert. Die Äther-Phase wurde mit Natronlauge ausgeschüttelt und mit Wasser gewaschen. Gelbes Pulver. Schmp. 245–250° (Äther). Ausb. 0.03 g (30%).

UV (Äthanol): λ_{\max} 278 nm.

IR (CCl₄): 3030 m; 2980 m; 1770 m; 1665 s; 1605 m; 1464 w; 1430 w; 1395 m; 1388 m; 1348 w; 1303 w; 1270 w; 1254 m; 1218 s; 1140 m; 1114 m; 1074 w; 1054 w; 1032 m; 1015 m; 974 w; 948 w; 935 w; 910 w; 875 w; 865/cm w.

Massenspektrum (280°) *m/e* (%): 378 (100; M⁺); 363 (20); 361 (16); 91 (17); 71 (17); 57 (28); 55 (23); 45 (25); 43 (40); 41 (30); 31 (44).

Gemisch aus 3-Chlor-4a.5-dimethyl-Δ^{2.8}-hexalon-(1) (3) und 1-Chlor-4a.5-dimethyl-Δ^{1.8}-hexalon-(3) (4): 5.40 g (28 mMol) **8** wurden in 100 ccm CHCl₃ mit 3 g Phosphortrichlorid 3 Std. gekocht. Nach Zugabe von Wasser dampfte man ein, ätherte aus und wusch die Äther-Phase mit Wasser. Ausb. 0.86 g (15%) Öl.

Massenspektrum (100°) *m/e* (%): 212 (23; M⁺ + 2); 210 (69; M⁺); 197 (22); 195 (63); 175 (30); 133 (74); 106 (57); 105 (59); 93 (43); 91 (59); 77 (63); 65 (40); 55 (38); 53 (34); 51 (46); 43 (74); 41 (92); 39 (100).

Dimethyldecalone 1, 2, 5, 6: 0.860 g (4.1 mMol) des Gemisches **3/4** wurden an Palladium/Kohle (5%) in 90proz. Methanol bis zur Sättigung hydriert, mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und schichtchromatographisch (0.5 mm) getrennt (Hexan/Essigester 75 : 25).

cis- bzw. trans-4a.5-Dimethyl-decalon-(1) (1): Die Fraktion *R_F* 0.84 ergab ein farbloses Öl. Ausb. 120 mg (16%). Massenspektrum: Tab. 3. Cotton-Effekt: Tab. 3.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangefarbene Kristalle. Schmp. Tab. 3.

UV (Methanol): λ_{\max} 366 nm.

C₁₈H₂₄N₄O₄ (360.4) Ber. C 59.98 H 6.71 Gef. C 59.34 H 6.66

trans- bzw. cis-4a.5-Dimethyl-decalon-(1) (2): Die Fraktion *R_F* 0.79 ergab ein farbloses Öl. Ausb. 70 mg (10%). Massenspektrum: Tab. 3. Cotton-Effekt: Tab. 3.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangefarbene Kristalle. Schmp. Tab. 3.

UV (Methanol): λ_{\max} 366 nm.

cis- bzw. trans-4a.5-Dimethyl-decalon-(3) (5): Die Fraktion *R_F* 0.76 ergab ein farbloses Öl. Ausb. 83 mg (11%). Massenspektrum Tab. 3. Cotton-Effekt: Tab. 3.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangefarbene Kristalle. Schmp. Tab. 3.

UV (Methanol): λ_{\max} 368 nm.

trans- bzw. cis-4a.5-Dimethyl-decalon-(3) (6): Die Fraktion *R_F* 0.71 ergab ein farbloses Öl. Ausb. 37 mg (5%). Massenspektrum: Tab. 3. Cotton-Effekt: Tab. 3.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangefarbene Kristalle. Schmp. Tab. 3.

UV (Methanol): λ_{\max} 367 nm.

1.6-Dimethyl-2-carboxy-cyclohexen-(2)-yllessigsäure (11): 2.0 g (10.4 mMol) **8** in 70 ccm 5proz. Natronlauge wurden bei 0° unter Rühren zu einer Lösung von 3.0 g Brom in 150 ccm 5proz. Natronlauge getropft. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde ausgeäthert, 0.2 g Natriumthiosulfat zugefügt, angesäuert und ausgeäthert. Farblose Kristalle. Schmp. 182–185° (Äther). Ausb. 1.3 g (59%).

IR (KBr): 2970 s; 2680 m (CO₂H); 1695 s (C=C-CO₂H); 1633 m (C=C); 1478 m; 1460 m; 1450 m; 1425 s; 1395 m; 1373 w; 1363 m; 1305 s; 1278 s (CO₂H); 1258 m; 1332 m; 1208 m; 1183 w; 1137 m; 1103 w; 1013 m; 983 m; 942 m (CO₂H); 897 m; 861 m; 833 w; 796 m; 762 m; 708/cm m.

NMR (CDCl₃ + 20% Hexadeuterodimethylsulfoxid): δ 7.09 (t; *J* 4 Hz; -CH=C<). AB-System: δ_A 3.43, δ_B 2.47 (*J*_{AB} 14 Hz; >C-CH₂-CO₂H); 1.9-2.4 (m; >C=CH-CH₂-); 1.3-1.9 (m); 1.22 (s; >C-CH₃); 1.03 ppm (d; *J* 6.5 Hz; >CH-CH₃) im Verhältnis 1:1:1:2:3:3:3. Entkopplungsexperiment E₁: δ 2.20 (t) nach Einstrahlung bei δ 7.09 ppm.

Massenspektrum (120°) *m/e* (%): 212 (2; M⁺); 194 (26); 179 (3); 166 (2); 153 (100); 152 (90); 151 (10); 137 (17); 135 (13); 125 (10); 124 (22); 107 (80); 93 (44).

C₁₁H₁₆O₄ (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60

Gef. C 62.03 H 8.31 Mol.-Gew. 212 (massenspektrometr.)

11-Anhydrid (14)

a) 0.10 g (0.47 mMol) **11** wurden mit 1 ccm *Acetanhydrid* 30 Min. gekocht und das Lösungsmittel abdestilliert.

b) 0.10 g (0.47 mMol) **11** wurden mit 0.5 g *Acetylchlorid* 2.5 Stdn. auf 50° erwärmt, eingedampft und in Äther aufgenommen. Gelbe Kristalle. Schmp. 97-100° (Äther). Ausb. 0.06 g (66%).

IR (KBr): 3020 m; 2980 m; 1800 s, 1748 (Anhydrid); 1647 m (-C=C-); 1464 m; 1422 m; 1395 w; 1385 w; 1357 w; 1310 m; 1273 m; 1229 m; 1210 m; 1170 m; 1115 m; 1098 m; 1070 m; 1054 s; 1031 m; 1004 m; 972 m; 943 m; 935 m; 917 m; 898 m; 881 w; 815 w; 803 m; 763 m; 745/cm m.

Massenspektrum (80°) *m/e* (%): 194 (25; M⁺); 150 (73); 135 (32); 122 (32); 121 (11); 108 (18); 107 (95); 94 (17); 93 (64); 91 (55); 81 (35); 80 (35); 79 (100); 77 (55); 66 (32); 65 (41); 55 (35); 53 (68).

C₁₁H₁₄O₃ (194.2) Ber. C 68.02 H 7.27

Gef. C 68.02 H 7.70 Mol.-Gew. 194 (massenspektrometr.)

14 läßt sich durch Verseifen mit 5proz. *Natronlauge* wieder in **11** überführen.

11-Dimethylester: 0.100 g (0.48 mMol) **11** wurden mit *Diazomethan* verestert und schichtchromatographisch gereinigt. Ausb. 48 mg (34%) Öl, *n*_D²⁰ 1.5039; [α]_D²⁰: +21.6° (*c* = 8.84; CHCl₃).

IR (Film): 3020 s; 2990 m; 1743 s (-CH₂-CO₂CH₃); 1720 s (C=C-CO₂CH₃); 1667 m; 1645 m; 1622 m; 1468 m; 1438 m; 1380 m; 1267 s; 1222 s; 1202 m; 1120 s; 1093 s; 1068 s; 1038 s; 1015 s; 932 w; 870 w; 820 m; 804 s; 760 m; 745 w; 728 w; 705/cm w.

Massenspektrum (150°) *m/e* (%): 240 (23; M⁺); 209 (10); 208 (29); 193 (3); 180 (4); 167 (22); 166 (55); 165 (8); 151 (11); 138 (14); 135 (36); 123 (6); 121 (6); 119 (6); 108 (10); 107 (100); 106 (18); 105 (18); 93 (22); 91 (34); 79 (32); 74 (19); 67 (9); 65 (9).

C₁₃H₂₀O₄ (240.3) Ber. C 64.98 H 8.39 Gef. C 64.76 H 9.13

4a.5-Dimethyl-decalindion-(1.3) (9)

a) 5.0 g (26 mMol) **8** wurden in 90proz. Methanol bis zur Sättigung (1138 ccm H₂; 13 Stdn.; PtO₂-Katalysator) hydriert. Man verdünnte mit 400 ccm Wasser, alkalisierte und schüttelte viermal mit Äther aus (Phase A). Die wäbr. Phase wurde angesäuert und ausgeäthert. Ausb. 3.7 g (74%).

b) 1.5 g (7.8 mMol) **8** hydrierte man wie unter a) bis zur Aufnahme von 229 ccm (9 mMol) *Wasserstoff*. Ausb. 1.3 g (86%). Farblose Kristalle. Schmp. 151–153° (Äther); 162–163° (Tetrahydrofuran). $[\alpha]_D^{20}$: -296° ($c = 1.03$; CHCl_3).

UV (Äthanol): λ_{max} (ϵ) 258 (6300); (Äthanol + NaOH): 285 nm (22000).

IR (KBr): 2950 s; 2600–2200 m ($>\text{C}-\text{OH}$); 1615 s, 1520 s (CO); 1590 m (C=C); 1575 m; 1482 m; 1418 w; 1365 m; 1350 m; 1328 m; 1300 w; 1258 w; 1229 s; 1207 m; 1149 m; 1136 w; 1038 w; 1015 w; 1000 w; 967 w; 937 w; 893 w; 883 w; 868 w; 841 m; 827 m; 690/cm m.

NMR: Tab. 2.

Massenspektrum (150°) m/e (%): 194 (24; M^+); 179 (3); 166 (3); 151 (3); 138 (18); 137 (100); 124 (3); 109 (59); 95 (21); 81 (28); 68 (32); 67 (46); 55 (26); 41 (53).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34

Gef. C 73.60 H 9.18 Mol.-Gew. 194 (massenspektrometr.)

pK_A -Wert: 72.2 mg (0.312 mMol) **9** wurden wie **8** titriert. Halbpunkt 1.88 ccm $n/10$ KOH bei pK 6.60.

9-Methyläther: **9** wurde mit *Diazomethan* methyliert und das Gemisch schichtchromatographisch (1 mm) getrennt (Hexan + Essigester 8 : 2; 2 mal entwickelt). R_F 0.20 ergab Kristalle. Schmp. 68° (Äther).

UV (Äthanol): λ_{max} (ϵ) 250 nm (12600).

NMR: Tab. 2.

cis.trans-4a.5-Dimethyl-decalon-(1): Die Phase A der Darst. von **9** wurde säulenchromatographisch (Kieselgel; 1 cm Durchmesser, 134 cm Länge; Elution Hexan/Essigester 75 : 25) getrennt und die Fraktion mit R_F 0.45 (Hexan/Essigester 75 : 25) gesammelt. Ausb. 0.13 g Öl. n_D^{25} 1.5075.

IR (Film): 2950 s; 1712 s (CO); 1462 m; 1450 m; 1430 m; 1375 m; 1358 m; 1315 m; 1274 m; 1220 m; 1200 m; 1184 m; 1161 m; 1100 m; 1082 m; 1060 w; 1045 w; 1023 w; 947 m; 932 m; 905 w; 885 w; 872 w; 836/cm m.

NMR (CDCl_3): δ 2.5–2.1 (m; $-\text{CH}_2\text{CO}$; $>\text{CHCO}$); 2.1–1.0 (m); 0.90 (d; J 6 Hz; $>\text{CH}-\text{CH}_3$); 0.85 ppm (s; $>\text{C}-\text{CH}_3$) im Verhältnis 3 : 11 : 3 : 3.

Massenspektrum (120°) m/e (%): 180 (17; M^+); 165 (22); 164 (15); 149 (15); 137 (10); 123 (25); 111 (65); 109 (35); 98 (26); 95 (26); 82 (35); 81 (48); 74 (61); 67 (48); 59 (100).

cis.trans-4a.5-Dimethyl-decalon-(1)-äthylendithioacetal: 0.13 g (0.72 mMol) der vorstehenden Verbindung wurden 30 Min. mit 0.3 ccm *Äthandithiol* und 0.2 ccm BF_3 -*Äthyläther-Komplex* stehengelassen. Dann wurde in 25 ccm Äther aufgenommen und mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Kristalle vom Schmp. 102–104° (Äther). Ausb. 0.15 g (79%).

Massenspektrum (80°) m/e (%): 256 (7; M^+); 163 (10); 131 (33); 118 (22); 105 (26); 91 (59); 81 (78); 71 (78); 61 (70); 53 (100); 45 (100).

1.6-Dimethyl-2-carboxy-cyclohexylelessigsäure (**12**)

a) 2.5 g (12.9 mMol) **9** wurden mit 2.5 g *Brom/Natronlauge* wie **8** umgesetzt. Ausb. 1.0 g (36%).

b) 0.1 g (0.52 mMol) **11** wurden in 60 ccm 90proz. Methanol hydriert (PtO_2 -Katalysator): Ber. 13 ccm; gef. 11 ccm. Man verdünnte mit Wasser, säuerte an und ätherte aus. Farblose Kristalle. Schmp. 151–154° (Tetrahydrofuran).

IR (KBr): 2950 s; 2625 s; 1700 s; 1400 m; 1225 s; 930 m (CO_2H); 1463 m; 1442 m; 1427 m; 1386 m; 1347 w; 1320 m; 1300 m; 1268 m; 1255 m; 1190 m; 1160 m; 1145 w; 1120 w; 1030 w; 990 w; 873 m; 775 w; 718 m; 685/cm m.

NMR (CDCl₃ + 20% Hexadeuterodimethylsulfoxid): δ 2.85 (t; J 7.5 Hz; $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}$); 2.48 (s; $\text{>C}-\text{CH}_2-\text{CO}$); 2.1–1.1 (m; $-\text{[CH}_2\text{]}_3-\text{CH}$); 0.93 (s; $\text{>C}-\text{CH}_3$); 0.92 ppm (d; J 6 Hz; $\text{>CH}-\text{CH}_3$) im Verhältnis 1 : 2 : 7 : 3 : 3.

C₁₁H₁₈O₄ (214.3) Ber. C 61.66 H 8.47

Gef. C 61.03 H 8.21 Mol.-Gew. 214 (massenspektrometr.)

12-Anhydrid (15): 0.10 g (0.47 mMol) **12** werden wie **11** zum Anhydrid umgesetzt. Gelbe Kristalle. Schmp. 92–93° (Äther). Ausb. 0.06 g (66%).

IR (KBr): 2970 s; 2900 m; 1812 s; 1770 s; 1470 m; 1452 m; 1423 w; 1395 m; 1370 w; 1320 m; 1277 w; 1228 m; 1214 m; 1193 m; 1165 m; 1068 s; 1038 m; 1012 m; 980 m; 960 m; 928 w; 898 w; 884 w; 835 w; 797 w; 774 w; 685/cm m.

Massenspektrum (80°) m/e (%): 196 (5; M⁺); 152; 137; 124; 110; 109; 96; 84; 83; 70; 69; 57.

C₁₁H₁₆O₃ (196.2) Ber. C 67.32 H 8.22

Gef. C 67.34 H 8.64 Mol.-Gew. 196 (massenspektrometr.)

Durch 2stdg. Rühren von **15** und 25 ccm 5proz. *Natronlauge* bei Raumtemp. wurde **12** erhalten. 30 Min. Erhitzen von **15** auf 210–250° (30 Torr) führte nicht zur Bildung eines Ketons⁹).

12-Dimethylester: **12** wurde mit *Diazomethan* methyliert. Öl. n_D^{20} 1.4662. $[\alpha]_D$: +21.5° ($c = 3.39$; CHCl₃).

IR (Film): 2940 s; 1740 s (CO₂CH₃); 1440 m; 1370 m; 1360 m; 1318 m; 1255 m; 1170 s; 1030/cm m.

NMR (CCl₄): δ 3.50 (s; OCH₃); 2.75 (m); 2.30 (s; CH₂CO); 2.0–1.0 (m); 0.90 (s; $\text{>C}-\text{CH}_3$); 0.82 (d; J 6.5 Hz; $\text{>CH}-\text{CH}_3$) im Verhältnis 6 : 1 : 2 : 7 : 3 : 3.

Massenspektrum (100°) m/e (%): 242 (M⁺; bei 20 eV); 238 (5); 224 (5); 211 (10); 210 (14); 182 (14); 178 (5); 169 (33); 168 (14); 150 (9); 137 (14); 128 (9); 122 (9); 110 (11); 109 (100); 93 (10); 82 (15); 81 (8); 74 (10); 67 (25).

[62/69]