

Aliphatische Flüssigkristalle, 5¹⁾

Der Einfluß angularer 4a- und 8a-Methylgruppen auf den nematischen Charakter von all-*trans*-Perhydro-2-phenanthrenolestern

Wolfgang Sucrow* und Gustav Brinkkötter

Fachbereich Chemie und Chemietechnik der Universität-Gesamthochschule Paderborn, Warburger Str. 100, D-4790 Paderborn

Eingegangen am 21. Januar 1985

Die Synthese der 4a- und 8a-Methyl-7-hexylperhydro-2-phenanthrenolester **2b–d** und **3b–d** wird beschrieben. Gegenüber den methylfreien Stammverbindungen **1b–d** besitzen sie abgesenkte Klärpunkte und damit schmalere nematische Bereiche. Die 8a-Methylderivate werden auch in optisch aktiver Form dargestellt.

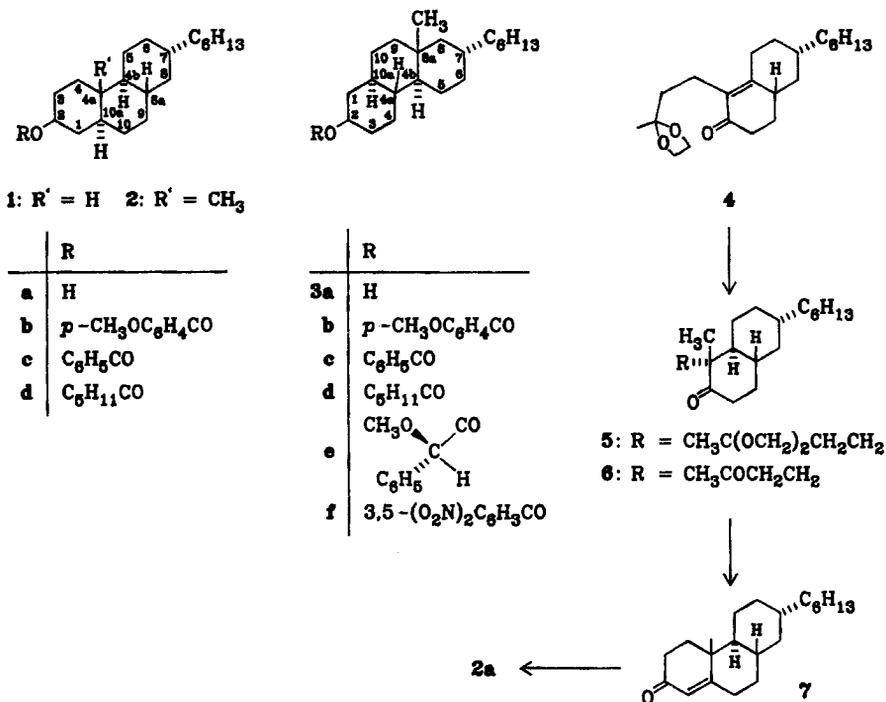
Aliphatic Liquid Crystals, 5¹⁾

The Influence of Angular 4a- and 8a-Methyl Groups on the Nematic Character of all-*trans*-Perhydro-2-phenanthrenol Esters

The synthesis of the 4a- and 8a-methyl-7-hexylperhydro-2-phenanthrenol esters **2b–d** and **3b–d** is described. Compared to their methyl free counterparts **1b–d** they possess lower clearing points and therefore narrower nematic ranges. The 8a-methyl derivatives are also prepared in the optically active form.

Die unlängst von uns beschriebenen nematischen all-*trans*-Perhydrophenanthren-Derivate vom Typ **1**²⁾ nehmen strukturell eine Mittelstellung zwischen den Bicyclohexylverbindungen von *Eidenschink* und Mitarbb.³⁾ und den lange bekannten Cholestanyl- bzw. Cholesterylestern⁴⁾ ein. Wir fragten uns nun, welchen Einfluß die angularen Methylgruppen des Steringerüsts auf die flüssigkristallinen Eigenschaften ausüben und führten deshalb solche Methylgruppen in die Positionen 4a (**2**) und 8a (**3**) des Perhydrophenanthrengerüsts ein⁵⁾. Die erste entspricht etwa der 19-Methylgruppe, die zweite der 18-Methylgruppe im Steroidgerüst.

Zur Darstellung von **2a** gingen wir von dem Zwischenprodukt **4**²⁾ unserer Perhydrophenanthrensynthese aus. Birch-Reduktion und Abfangen des Enolats mit Methyljodid⁶⁾ führt in zufriedenstellender Ausbeute zum Decalon **5**. Abspaltung der Schutzgruppe zu **6**, intramolekulare Aldolkondensation zu **7** und Birch-Reduktion in zwei Stufen⁷⁾ zu **2a** verlaufen mit guten Ausbeuten. Während **5–7** ölig sind, kann **2a** aus Hexan kristallisiert werden. Es wurde zum Anissäureester **2b**, zum Benzoat **2c** und zum Hexanoat **2d** verestert, welche in Tab. 1 mit den entsprechenden Estern **1b–d** des 7-Hexylperhydro-2-phenanthrenols **1a**²⁾ verglichen

Tab. 1. Schmelz- und Klärpunkte sowie nematische Bereiche der Ester 1b–d und 2b–d^{*)}

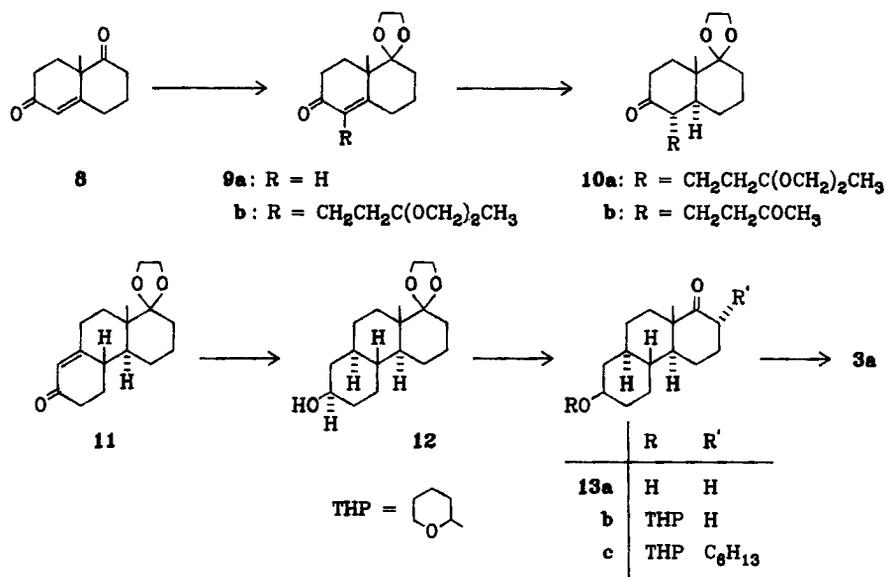
Verbindung	$T_{K/N}$ (°C)	$T_{N/I}$ (°C)	$T_{K/I}$ (°C)	ΔT (°C)
1b	85	206.5		121.5
2b	95	175		80
1c	106	130		24
2c		91	99	monotrop
1d	57	76		19
2d	16.5	25.4		8.9

^{*)} K = kristallin, N = nematisch, I = isotrop, ΔT = nematischer Bereich.

werden. Alle Verbindungen sind gaschromatographisch einheitlich, das breitbandentkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum von 5 zeigt die erwartete Anzahl von 22 Signalen.

Man erkennt aus Tab. 1, daß die Schmelzpunkte auf die Einführung der 4a-Methylgruppe uneinheitlich reagieren, der von 2b steigt an, während der von 2d erheblich abfällt. Die Klärpunkte fallen dagegen in den Verbindungen mit der 4a-Methylgruppe durchweg stark ab, und das erklärt die in allen Fällen beobachtete Minderung des nematischen Bereichs, die als Störung des mesogenen Charakters der 4a-Methylsterne besonders ins Auge fällt. Bei den Cholesterylestern wird der entsprechende Effekt aber gerade durch eine gleichsinnige Beeinflussung der Schmelzpunkte bewirkt⁸⁾.

Zur Darstellung der 8a-Methylverbindung **3a** sind wir vom Wieland-Miescher-Keton **8**⁹⁾ ausgegangen, das an der gesättigten Carbonylgruppe selektiv zu **9a**¹⁰⁾ ketalisiert wird. Zum Anschluß des Ringes A wird das mit Dimethylsodium gebildete Anion nach *Hajos* und Mitarbb.¹¹⁾ mit 1-Brom-3,3-(ethylendioxy)butan¹²⁾ zu **9b** alkyliert. Trotz sorgfältiger Optimierung dieses Schrittes konnte die Ausbeute an **9b** nicht über 45% gesteigert werden, unumgesetztes **9a** läßt sich aber unmittelbar und aus dem *O*-Alkylierungsprodukt zurückgewinnen, so daß die effektive Ausbeute ca. 80% beträgt. Birch-Reduktion führt in zufriedenstellender Ausbeute zu **10a**, von welchem die Schutzgruppe der Seitenkette selektiv mit Eisessig in Methanol abgespalten werden kann. Das resultierende Diketon **10b** gibt bei der intramolekularen Aldolkondensation das bekannte¹³⁾ tricyclische Keton **11**. Birch-Reduktion in zwei Schritten⁷⁾ bildet daraus den Alkohol **12**. Die Ketalschutzgruppe wird zu **13a** entfernt und die 2-Hydroxygruppe für die nachfolgende Alkylierung als Tetrahydropyranylether **13b** geschützt. Alle Schritte von **10b** bis **13b** verlaufen mit sehr guten Ausbeuten.



Die Alkylierung von **13b** mit Iodhexan bei Gegenwart von Kalium-*tert*-butylat wird so gelenkt, daß kein überalkyliertes Nebenprodukt entsteht. Die Ausbeute an hexyliertem Keton **13c** beträgt dann nur 50%, aber bis zu 35% **13b** werden unumgesetzt zurückgewonnen und stehen für einen weiteren Ansatz zur Verfügung. Bei der anschließenden Huang-Minlon-Reduktion von **13c** wird der Tetrahydropyranylether teilweise gespalten, so daß es ratsam schien, sofort ganz zu **3a** zu hydrolysieren.

Der Alkohol **3a** ist ölig, aber die Vorstufen **11**–**13c** konnten durch Kristallisation gereinigt werden. Die Einheitlichkeit dieser Stufen und der Ester **3b**–**d**

wurde gaschromatographisch überprüft, der Alkohol **3a** weist im breitbandenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum die erwartete Anzahl von 21 Signalen auf.

Die ganze Synthesefolge wurde ebenfalls mit rechtsdrehendem (8*aS*)-**8**¹⁴⁾ durchgeführt. Das darin enthaltene (8*aS*)-Zentrum induziert Asymmetrie auf alle Folgeprodukte. In unserer Hand kristallisierte auch das als ölig beschriebene¹⁵⁾ Ketal (8*aS*)-(+)-**9a**. Die Schmelzpunkte der Racemate **11**–**13b** liegen erheblich höher als die der Enantiomeren. Die spezifischen Drehungen der letzteren bewegen sich zwischen 24 und 63.5°. Demgegenüber weisen die optisch aktiven Ester (–)-**3b**, (–)-**3c** und (+)-**3d** nur geringe spezifische Drehungen auf, das enantiomere **3a** hat sogar den Drehwert 0°. Die Überprüfung der optischen Reinheit erfolgte am (S)-O-Methylmandelsäureester¹⁶⁾ **3e**, der im Hochfeld-NMR-Spektrum nur ein Singulett bei $\delta = 4.697$ für das 2-H der Mandelsäure aufwies, wenn das Enantiomere von **3a** verestert wurde, jedoch zwei Singuletts bei $\delta = 4.697$ und 4.699, wenn das Racemat zugrunde lag.

In Tab. 2 sind die Schmelz- und Klärpunkte der racemischen und der enantiomeren Ester **3b**–**d** denen der Vergleichsester **1b**–**d** gegenübergestellt. Die Einführung der 8*a*-Methylgruppe bewirkt eine Absenkung der Schmelz- und Klärpunkte, doch schmelzen das racemische Benzoat **3c** und das Hexanoat **3d** isotrop, die entsprechenden enantiomeren Ester sind isotrope Öle, die nicht kristallisiert werden konnten. Auch bei den Estern **3b**–**d** schmelzen also die Racemate höher als die Enantiomeren. Nur von den 3,5-Dinitrobenzoaten schmilzt (–)-**3f** mit 140°C höher als racemisches **3f** (129°C).

Tab. 2. Schmelz- und Klärpunkte sowie mesomorphe Bereiche der Ester **1b**–**d** und **3b**–**d***)

Verbindung	$T_{K/N}$ (°C)	$T_{N/I}$ (°C)	$T_{K/I}$ (°C)	ΔT (°C)
1b	85	206.5		121.5
3b	62	98		36
(–)- 3b		$T_{Ch/I}$ 98		
1c	106	130		24
3c			96	0
(–)- 3c	Öl	Öl		
1d	57	76		19
3d			34	0
(+)- 3d	Öl	Öl		

*) K = kristallin, N = nematisch, I = isotrop, Ch = cholesterisch, ΔT = nematischer Bereich.

Von den Estern **3b**–**d** ist lediglich das racemische Anisat **3b** nematisch, jedoch ist der Klärpunkt gegenüber dem der Vergleichsverbindungen **1b** so stark abgesenkt, daß der nematische Bereich nurmehr 36°C beträgt. Er ist damit viel kleiner als der des Anisats **2b**. Mit anderen Worten stört die 8*a*-Methylgruppe den mesogenen Charakter des Perhydrophenanthrenol-anisats noch viel stärker als dies die 4*a*-Methylgruppe schon tat.

Im Umkehrschluß haben wir aus den in Tab. 1 und 2 dargelegten Eigenschaften der 4*a*- und 8*a*-Methylperhydro-2-phenanthrenolester gefolgert, daß die mesomorphen Bereiche der klassischen Cholesterylester durch die Entfernung der angularen Methylgruppen verbreitert werden müßten.

Von den optisch aktiven Estern zeigt nur (–)-**3b** mesomorphes Verhalten. Seine cholesterische Phase geht bei der gleichen Temperatur wie die nematische des racemischen **3b** (98°C) über eine „blue phase“ (97.5°C) in den isotropen Zustand über. Die cholesterische Phase kann bis auf –20°C abgekühlt werden, ohne daß Kristallisation beobachtet wird. Nach unserer Kenntnis ist bisher kein mehrere Asymmetriezentren enthaltendes nematisches Molekül mit seinem cholesterischen Enantiomeren verglichen worden. Für die Herausarbeitung allgemeiner Zusammenhänge ist jedoch die Untersuchung einer größeren Zahl ähnlicher Beispiele mit breiterem mesomorphem Bereich erforderlich.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der Fa. *E. Merck*, Darmstadt, für die Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Dr. *T. Blümel*, Paderborn, für die Messung der Phasenübergänge.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 177; KBr-Preßlinge. — ¹H-NMR: Varian EM 390, Bruker WP 80 oder WM 250; CDCl₃, TMS als innerer Standard. — ¹³C-NMR: WM 250. — MS: Varian MAT 311 A; 70 eV, 220°C. — Schmelz- und Klärpunkte: Mettler FP 52, verbunden mit dem Polarisationsmikroskop Ortholux der Fa. Leitz, sonst Büchi SMP 20. — Optische Drehungen: Perkin-Elmer 241, Benzol. — Säulenchromatographie: Petroleumbenzin (50%)/CH₂Cl₂ (35%)/Ether (15%) an Kieselgel 60. — DC: Merck-Fertigplatten Aluminiumfolie F₂₅₄. Lösungsmittelsysteme (1) Petroleumbenzin (50%)/CH₂Cl₂ (35%)/Ether (15%), (2) Ether/25% Petroleumbenzin, (3) CH₂Cl₂/20% Essigester, (4) CH₂Cl₂/10% Essigester, (5) Petroleumbenzin (54%)/CH₂Cl₂ (38%)/Ether (8%), (6) Petroleumbenzin/40% CH₂Cl₂, (7) CH₂Cl₂/40% Petroleumbenzin. — GC: Hewlett-Packard 5720 A, 25 m Kapillarsäule SE-52, Temperaturprogramm 180–280°C, 12°C/min, Retentionszeiten (R_i) in min.

(1*S,4aR,6R,8aR*/1*R,4aS,6S,8aS*)-1-[3,3-(Ethylendioxy)butyl]-6-hexyloctahydro-1-methyl-2(1*H*)-naphthalinon (**5**): Zur Lösung von 35 mg (5.0 mmol) Lithium in 30 ml flüssigem Ammoniak tropfte man die Lösung von 0.70 g (2.0 mmol) **4**²⁾ in 5 ml absol. THF, rührte 10 min, versetzte mit 30 ml absol. THF und vertrieb das Ammoniak durch Kochen unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen fügte man 3.0 g (20 mmol) Methyljodid zu, kochte 1 h, ließ über Nacht bei Raumtemp. stehen, verdünnte mit 100 ml Wasser und extrahierte dreimal mit Ether. Nun wusch man die vereinigten Etherextrakte mit gesättigter Natriumchloridlösung, trocknete über Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte an 60 g Kieselgel, dampfte das Eluat i. Vak. ein und erhielt 0.40 g (55%) viskoses Öl, R_F (**5**) = 0.29, R_i = 7.7 min. — IR (Film): 1705 cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 0.99 (s; 3H, 1-CH₃), 1.31 (s; 3H, 3'-CH₃), 3.90 (s; 4H, O[CH₂]₂O). — ¹³C-NMR: δ = 13.87 (q; C-6''), 50.39 (s; C-1), 64.34 (t; O[CH₂]₂O), 110.26 (s; C-3'), 214.59 (s; C-2), ferner 20.72, 22.51, 23.29, 25.60, 26.74, 28.83, 29.48, 31.77, 32.70, 33.24, 33.56, 35.78, 37.07, 37.20, 38.12, 40.92, 47.09.

C₂₃H₄₀O₃ (364.6) Ber. C 75.78 H 11.06 Gef. C 75.51 H 10.85

(1*S,4aR,6R,8aR*/1*R,4aS,6S,8aS*)-6-Hexyloctahydro-1-methyl-1-(3-oxobutyl)-2(1*H*)-naphthalinon (**6**): Man rührte die Lösung von 0.30 g (0.82 mmol) **5** und 0.4 ml halbkonz. Salzsäure in 15 ml Methanol 1 h bei Raumtemp. unter Stickstoff, verdünnte mit 30 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, schüttelte mit Chloroform aus, trocknete den Extrakt über Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein und erhielt 0.25 g (95%) viskoses **6**, R_i = 6.3 min, das ohne weitere Reinigung zur Bereitung von **7** eingesetzt wurde.

(4a*S*,4*b*R,7*R*,8*a*R/4*a*R,4*b*S,7*S*,8*a*S)-7-Hexyl-4,4*a*,4*b*,5,6,7,8,8*a*,9,10-decahydro-4*a*-methyl-2(3*H*)-phenanthrenon (7): Man kochte die Lösung von 0.25 g (0.78 mmol) **6** in 30 ml Benzol mit 0.5 ml 2 *N* NaOH 3 h am Wasserabscheider, wusch nach Abkühlen mit 5proz. Salzsäure und gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trocknete über Natriumsulfat, dampfte das Filtrat i. Vak. ein, chromatographierte an 30 g Kieselgel und erhielt 0.21 g (89%) viskoses Öl, R_F (1) = 0.51, R_t = 7.2 min. — IR (Film): 1680, 1620 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 5.80 (s; 1H, =CH).

(2*R*,4*a*R,4*b*R,7*R*,8*a*R,10*a*R/2*S*,4*a*S,4*b*S,7*S*,8*a*S,10*a*S)-7-Hexyldodecahydro-4*a*-methyl-2-phenanthrenol (**2a**): Zur Lösung von 25 mg (3.6 mmol) Lithium in 100 ml flüssigem Ammoniak tropfte man 0.18 g (0.60 mmol) **7** in 5 ml absol. THF, rührte 1 h, entfärbte die Lösung mit etwa 0.5 ml Methanol und fügte anschließend so viel Lithium zu, daß die blaue Farbe bestehen blieb. Man rührte noch 1 h, zersetzte mit Ammoniumchlorid, gab 50 ml CH_2Cl_2 zu, verdampfte das Ammoniak, filtrierte, wusch den Filtrerrückstand mit CH_2Cl_2 nach, dampfte das Filtrat i. Vak. ein und chromatographierte den Rückstand an 18 g Kieselgel; aus Hexan 0.14 g (77%) farblose Kristalle, Schmp. 82°C, R_F (1) = 0.26, R_t = 7.5 min. — IR: 3280 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.70 (s; 3H, 4*a*-CH₃), 2.40 (s; 1H, OH), 3.55 (m; 1H, 2-H). — MS: m/e = 307 (56%, M + 1), 306 (100, M⁺).

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}$ (306.5) Ber. C 82.29 H 12.50 Gef. C 82.24 H 12.46

Anissäureester **2b** von **2a**: Zur Lösung von 21 mg (0.069 mmol) **2a** in 0.5 ml absol. Pyridin fügte man 2 Tropfen Anisoylchlorid, rührte 16 h bei Raumtemp. unter Stickstoff, gab 1 g Eis hinzu und saugte den festen Niederschlag nach Aufschmelzen des Eises ab. Er wurde mit Wasser gewaschen, in Ether gelöst und mit Petroleumbenzin/40% CH_2Cl_2 an 6 g Kieselgel chromatographiert. Aus Methanol 20 mg (67%), Schmp. 95.2°C, Klärpunkt 175.3°C, R_F (7) = 0.80, R_t = 24.6 min. — IR: 1715, 1600 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.78 (s; 3H, 4*a*-CH₃), 3.80 (s; 3H, OCH₃), 4.90 (m; 1H, 2-H), 6.88 („d“, J = 9 Hz; 2H, 3',5'-H), 8.02 („d“, J = 9 Hz; 2H, 2',6'-H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_3$ (440.7) Ber. C 79.04 H 10.06 Gef. C 78.74 H 9.63

Benzoat **2c** von **2a**: Man verfuhr mit 17 mg (0.056 mmol) **2a** und 2 Tropfen Benzoylchlorid wie bei **2b** und erhielt aus Methanol 21 mg (92%) **2c**, Schmp. 99.0°C, monotroper Umwandlungspunkt isotrop-nematisch 91.0°C, R_F (6) = 0.49, R_t = 15.0 min. — IR: 1715, 1600 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.82 (s; 3H, 4*a*-CH₃), 4.90 (m; 1H, 2-H), 7.25–8.10 (m; 5H, C₆H₅).

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2$ (410.6) Ber. C 81.90 H 10.31 Gef. C 81.75 H 10.22

Hexanoat **2d** von **2a**: Man verfuhr mit 18 mg (0.059 mmol) **2a** und 2 Tropfen Hexanoylchlorid wie bei **2b** und erhielt 17 mg (72%) **2d**, Schmp. 16.5°C, Klärpunkt 25.4°C, R_F (6) = 0.45, R_t = 12.2 min. — IR (Film): 1730 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.78 (s; 3H, 4*a*-CH₃), 4.75 (m; 1H, 2-H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_2$ (404.7) Ber. C 80.14 H 11.96 Gef. C 80.47 H 11.63

(8*a*S)-(+)-3,4,8,8*a*-Tetrahydro-8*a*-methyl-1,6(2*H*,7*H*)-naphthalindion ((+)-**8**): Man rührte die Lösung von 18.6 g (95 mmol) 2-Methyl-2-(3-oxobutyl)-1,3-cyclohexandion¹⁷ und 0.30 g L-Prolin in 120 ml trockenem DMF 7 d bei Raumtemp. unter Stickstoff, zog das DMF bei 30°C i. Vak. ab, nahm den Rückstand mit 100 ml Essigester auf und filtrierte mit 1.5 l Essigester durch 120 g Kieselgel 60. Das durch Einengen des Filtrats erhaltene Rohprodukt wurde zunächst mit CH_2Cl_2 an 400 g Kieselgel und dann mit Petroleumbenzin (50%)/ CH_2Cl_2 (35%)/Ether (15%) an 500 g Kieselgel chromatographiert. Aus dem öligen Produkt erhielt man durch mehrfache Kristallisation mit Hexan 7.0 g (42%) weitgehend racemisches

8 und 6.0 g (36%) (+)-**8**, Schmp. 50°C, $[\alpha]_D^{25} = 99^\circ$ ($c = 1.00$) (Lit.¹³) Schmp. 50°C, $[\alpha]_D = 100^\circ$. — IR: 1710, 1670 cm^{-1} . — ¹H-NMR: $\delta = 1.40$ (s; 3H, 8a-CH₃), 5.75 (s; 1H, 5-H).

(4aR/4aS)-5,5-(Ethylendioxy)-4,4a,5,6,7,8-hexahydro-4a-methyl-2(3H)-naphthalinon (**9a**): Man kochte die Lösung von 10.0 g (56 mmol) **8**⁹, 35 ml (0.2 mol) Ethylenglycol und 0.10 g *p*-Toluolsulfonsäure 20 min am Wasserabscheider, setzte Natriumcarbonat zu, schüttelte nach dem Abkühlen zweimal mit 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dreimal mit Wasser aus, trocknete über Natriumsulfat, chromatographierte den Rückstand mit Ether/25% Petroleumbenzin an 400 g Kieselgel und kristallisierte den Rückstand des Eluats aus Diisopropylether: 8.3 g (66%), Schmp. 66°C (Lit.¹⁰ 66–67°C), $R_F(2) = 0.40$, R_t (Temperaturprogramm 120–250°C, 12°C/min) = 6.0 min. — IR: 1670 cm^{-1} . — ¹H-NMR: $\delta = 1.37$ (s; 3H, 4a-CH₃), 3.95 (s; 4H, O[CH₂]₂O), 5.85 (s; 1H, 1-H).

(4aS)-(+)-**9a**: Aus 10.0 g (+)-**8** wie oben, 8.5 g (68%), Schmp. 65°C (siehe jedoch Lit.¹⁵), $[\alpha]_D^{25} = 114^\circ$ ($c = 1.00$). Alle anderen Daten wie bei racemischem **9a**.

C₁₃H₁₈O₃ (222.3) Ber. C 70.24 H 8.16 Gef. C 70.18 H 8.09

(4aR/4aS)-5,5-(Ethylendioxy)-1-[3,3-(ethylendioxy)butyl]-4,4a,5,6,7,8-hexahydro-4a-methyl-2(3H)-naphthalinon (**9b**): Zu Dimethylnatrium (Dimethylsulfoxid-Natrium) aus 0.46 g (10.5 mmol) Natriumhydrid in 20 ml DMSO gab man 2.00 g (9.0 mmol) **9a** in 20 ml DMSO, rührte 3 h bei 70°C, kühlte ab, gab 2.05 g (10.5 mmol) 1-Brom-3,3-(ethylendioxy)butan in 10 ml DMSO zu und rührte 15 h bei Raumtemp. Nun versetzte man mit 50 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung, extrahierte dreimal mit Ether, wusch die vereinigten Etherphasen mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und chromatographierte den Rückstand des Filtrats an 180 g Kieselgel. Dabei wurde das *O*-Alkylierungsprodukt ($R_F(1) = 0.74$) so rasch zersetzt, daß es als solches nicht eluiert wurde. Sein Hydrolyseprodukt wurde zusammen mit unumgesetztem **9a** zuerst eluiert (1.00 g (50%), $R_F(1) = 0.33$), anschließend eluierte man **9b**; aus Diisopropylether 1.30 g (43%), Schmp. 76°C, $R_F(1) = 0.25$, $R_t = 7.9$ min. — IR: 1665 cm^{-1} . — ¹H-NMR: $\delta = 1.37$ (s; 6H, 4a-CH₃ und 3'-CH₃), 3.96 (s; 8H, O[CH₂]₂O). — MS: $m/e = 337$ (48%, M + 1), 336 (100, M⁺), 276 (10, M - 60), 221 (11, M - 115).

C₁₉H₂₈O₅ (336.4) Ber. C 67.83 H 8.39 Gef. C 67.71 H 8.28

(4aS)-**9b**: Aus 2.00 g (4aS)-(+)-**9a**, 1.36 g (45%) viskoses, isotropes Öl, Eigenschaften sonst wie bei racemischem **9b**.

C₁₉H₂₈O₅ (336.4) Ber. C 67.83 H 8.39 Gef. C 67.76 H 8.39

(1R,4aR,8aR/1S,4aS,8aS)-5,5-(Ethylendioxy)-1-[3,3-(ethylendioxy)butyl]octahydro-4a-methyl-2(1H)-naphthalinon (**10a**): Zur Lösung von 0.57 g (80 mmol) Lithium in 350 ml flüssigem Ammoniak tropfte man 4.60 g (13.7 mmol) **9b** in 50 ml trockenem THF, rührte 1 h, entfärbte mit Ammoniumchlorid, fügte 100 ml CH₂Cl₂ zu, ließ das Ammoniak verdampfen, saugte von festen Bestandteilen ab, dampfte das Filtrat i. Vak. ein, chromatographierte an 290 g Kieselgel und kristallisierte den Rückstand des Eluats aus Diisopropylether; 2.70 g (58%), Schmp. 57–58°C, $R_F(1) = 0.25$, $R_t = 7.8$ min. — IR: 1705 cm^{-1} . — ¹H-NMR: $\delta = 1.26$ (s; 3H, 4a-CH₃), 1.37 (s; 3H, 3'-CH₃), 3.99 (s; 8H, O[CH₂]₂O). — MS: $m/e = 338$ (9%, M⁺), 295 (34, M - 43), 294 (100, M - 44).

C₁₉H₃₀O₅ (338.4) Ber. C 67.43 H 8.93 Gef. C 67.52 H 9.08

(1S,4aS,8aS)-**10a**: Aus 4.60 g (4aS)-**9b** wie oben, 2.50 g (54%) viskoses, isotropes Öl, andere Eigenschaften wie bei racemischem **10a**.

C₁₉H₃₀O₅ (338.4) Ber. C 67.43 H 8.93 Gef. C 67.39 H 8.86

(1*R*,4*aR*,8*aR*,1*S*,4*aS*,8*aS*)-5,5-(Ethylendioxy)octahydro-4*a*-methyl-1-(3-oxobutyl)-2(1*H*)-naphthalinon (**10b**): Man kochte die Lösung von 2.70 g (8.0 mmol) **10a** und 1.8 ml Eisessig in 125 ml Methanol 40 h, versetzte mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 450 ml Wasser, schüttelte dreimal mit Ether aus, trocknete die Etherphase mit Natriumsulfat und dampfte das Filtrat i. Vak. ein: 2.23 g (95%) viskoses Öl, $R_t = 6.1$ min. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.22$ (s; 3H, 4*a*-CH₃), 2.12 (s; 3H, COCH₃), 3.91 (s; 4H, O[CH₂]₂O).

(4*aR*,4*bR*,8*aR*/4*aS*,4*bS*,8*aS*)-8,8-(Ethylendioxy)-4,4*a*,4*b*,5,6,7,8,8*a*,9,10-decahydro-8*a*-methyl-2(3*H*)-phenanthrenon (**11**): Man versetzte die Lösung von 2.00 g (6.8 mmol) **10b** in 80 ml Benzol mit 1.7 ml 10proz. Natronlauge und kochte 3 h unter Stickstoff am Wasserabscheider. Nach dem Abkühlen wurde mit 10proz. Essigsäure und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Man chromatographierte das ölige Rohprodukt mit CH₂Cl₂/10% Essigester an 200 g Kieselgel und kristallisierte den Rückstand des Eluats aus Diisopropylether: 1.70 g (91%), Schmp. 140°C (Lit.¹³) 141–142°C), R_F (4) = 0.31, $R_t = 7.3$ min. — IR: 1665 cm⁻¹. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.13$ (s; 3H, 8*a*-CH₃), 3.93 (s; 4H, O[CH₂]₂O), 5.84 (s; 1H, 1-H). — MS: $m/e = 277$ (23%, M + 1), 276 (100, M⁺), 188 (25, M - 88), 99 (48, M - 177).

C₁₇H₂₄O₃ (276.4) Ber. C 73.88 H 8.75 Gef. C 73.97 H 8.88

(4*aS*,4*bS*,8*aS*)-(+)-**11**: Aus 2.50 g (7.4 mmol) (1*S*,4*aS*,8*aS*)-**10a** über (1*S*,4*aS*,8*aS*)-**10b** wie oben; 1.82 g (89%), Schmp. 62–63°C, $[\alpha]_D^{25} = 24.3^\circ$. Alle anderen Daten wie bei racemischem **11**.

C₁₇H₂₄O₃ (276.4) Ber. C 73.88 H 8.75 Gef. C 74.05 H 8.83

(2*S*,4*aS*,4*bR*,8*aR*,10*aS*/2*R*,4*aR*,4*bS*,8*aS*,10*aR*)-8,8-(Ethylendioxy)dodecahydro-8*a*-methyl-2-phenanthrenol (**12**): Zur Lösung von 0.15 g (21 mmol) Lithium in 400 ml flüssigem Ammoniak tropfte man 1.80 g (6.5 mmol) **11** in 40 ml absol. THF, rührte 1 h, entfärbte mit 3 ml Methanol, setzte erneut soviel Lithium zu, daß die blaue Farbe bestehen blieb, rührte abermals 1 h, zersetzte mit 2 g Ammoniumchlorid, gab 200 ml CH₂Cl₂ zu und ließ das Ammoniak verdampfen. Man filtrierte, dampfte das Filtrat i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand aus Diisopropylether; 1.60 g (88%), Schmp. 125°C, $R_t = 6.4$ min. — IR: 3430 cm⁻¹. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.00$ (s; 3H, 8*a*-CH₃), 3.50 (m; 1H, 2-H), 3.95 (s; 4H, O[CH₂]₂O). — MS: $m/e = 281$ (32%, M + 1), 280 (100, M⁺), 276 (61, M - 4), 262 (91, M - 18), 218 (78, M - 62), 200 (60, M - 80).

C₁₇H₂₈O₃ (280.4) Ber. C 72.82 H 10.06 Gef. C 72.74 H 9.98

(2*R*,4*aR*,4*bS*,8*aS*,10*aR*)-(+)-**12**: Aus 1.80 g (4*aS*,4*bS*,8*aS*)-(+)-**11** wie oben; 1.66 g (91%), Schmp. 85–86°C, $[\alpha]_D^{25} = 40^\circ$ ($c = 1.00$), andere Daten wie bei racemischem **12**.

C₁₇H₂₈O₃ (280.4) Ber. C 72.82 H 10.06 Gef. C 72.82 H 10.05

(4*aR*,4*bS*,7*S*,8*aS*,10*aR*/4*aS*,4*bR*,7*R*,8*aR*,10*aS*)-Decahydro-7-hydroxy-10*a*-methyl-1(2*H*)-phenanthrenon (**13a**): Man rührte die Lösung von 1.60 g (5.7 mmol) **12** und 2 ml halbkonz. Salzsäure in 40 ml Methanol 2 h bei Raumtemp., neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat, dampfte das Methanol i. Vak. größtenteils ab, fügte 50 ml Wasser zu und extrahierte dreimal mit CH₂Cl₂. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Diisopropylether kristallisiert: 1.30 g (96%), Schmp. 116°C, R_F (3) = 0.36, $R_t = 4.9$ min. — IR: 3500, 1690 cm⁻¹. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.15$ (s; 3H, 10*a*-CH₃), 3.55 (m; 1H, 7-H). — MS: $m/e = 236$ (100%, M⁺), 218 (46, M - 18), 159 (72, M - 77), 147 (78, M - 89).

C₁₅H₂₄O₂ (236.4) Ber. C 76.23 H 10.24 Gef. C 76.04 H 10.18

(4aS,4bR,7R,8aR,10aS)-(+)-**13a**: Aus 1.60 g (2R,4aR,4bS,8aS,10aR)-(+)-**12** wie oben; 1.32 g (98%), Schmp. 103 °C, $[\alpha]_D^{25} = 63.5^\circ$ ($c = 1.00$), andere Daten wie bei racemischem **13a**.

$C_{15}H_{24}O_2$ (236.4) Ber. C 76.23 H 10.24 Gef. C 76.09 H 10.29

(4aR,4bS,7S,8aS,10aR/4aS,4bR,7R,8aR,10aS)-Decahydro-10a-methyl-7-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-1(2H)-phenanthrenon (**13b**): Man rührte die Lösung von 1.25 g (5.3 mmol) **13a**, 0.80 g (9.5 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran und 30 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 20 ml absol. THF 16 h unter Stickstoff bei Raumtemp., gab 100 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung zu und extrahierte dreimal mit Chloroform. Die untere Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, man dampfte das Filtrat i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand aus Diisopropylether; 1.60 g (94%), Schmp. 133 °C, R_F (5) = 0.39, $R_t = 8.6$ min. — IR: 1705 cm^{-1} . — 1H -NMR: $\delta = 1.15$ (s; 3H, 10a-CH₃), 4.75 (m; 1H, 2'-H). — MS: $m/e = 321$ (25%, M⁺), 237 (30, M - 84), 220 (100, M - THP), 202 (78, 220 - H₂O).

$C_{20}H_{32}O_3$ (320.5) Ber. C 74.96 H 10.06 Gef. C 75.11 H 10.21

(4aS,4bR,7R,8aR,10aS)-(+)-**13b**: Aus 1.25 g (4aS,4bR,7R,8aR,10aS)-(+)-**13a** wie oben, 1.54 g (91%), Schmp. 100–101 °C, $[\alpha]_D^{25} = 30.0^\circ$ ($c = 1.00$), andere Daten wie bei racemischem **13b**.

$C_{20}H_{32}O_3$ (320.5) Ber. C 74.96 H 10.06 Gef. C 74.91 H 10.15

(2S,4aR,4bS,7S,8aS,10aR/2R,4aS,4bR,7R,8aR,10aS)-2-Hexyldecahydro-10a-methyl-7-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-1(2H)-phenanthrenon (**13c**): Man kochte die Lösung von 2.80 g (8.74 mmol) **13b** und 1.61 g (14.4 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 56 ml absol. THF 2 h unter Stickstoff, gab nach Abkühlen 2.52 g (11.9 mmol) 1-Iodhexan zu und kochte 20 weitere h unter Stickstoff. Man goß in 175 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung, schüttelte mehrfach mit Ether aus, trocknete die Etherphase über Natriumsulfat, dampfte das Filtrat i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand an 400 g Kieselgel und eluierte zunächst 1.10 g (31%) **13c** als ein viskoses Öl und danach 1.40 g (50%) unumgesetztes **13b**. R_F (5) von **13c** = 0.43, $R_t = 12.8$ min. — IR: 1700 cm^{-1} . — 1H -NMR: $\delta = 1.15$ (s; 3H, 10a-CH₃), 4.75 (m; 1H, 2'-H). — MS: $m/e = 405$ (24%, M + 1), 404 (100, M⁺), 303 (10, M - THP).

$C_{26}H_{44}O_3$ (404.6) Ber. C 77.18 H 10.96 Gef. C 77.23 H 11.02

(2R,4aS,4bR,7R,8aR,10aS)-**13c**: Aus 2.80 g (4aS,4bR,7R,8aR,10aS)-(+)-**13b** wie oben, 0.98 g (35%) Ausgangsmaterial und 1.68 g (48%) (2R,4aS,4bR,7R,8aR,10aS)-**13c**, viskoses Öl, Daten wie oben.

$C_{26}H_{44}O_3$ (404.6) Ber. C 77.18 H 10.96 Gef. C 77.03 H 10.83

(2S,4aS,4bR,7S,8aS,10aS/2R,4aR,4bS,7R,8aR,10aR)-7-Hexyldodecahydro-8a-methyl-2-phenanthrenol (**3a**): Man kochte die Lösung von 1.00 g (2.5 mmol) **13c**, 40 g Kaliumhydroxid und 50 ml Hydrazinhydrat in 400 ml Diethylen glycol, ersetzte nach 15 h den Rückflußkühler durch eine absteigende Brücke, destillierte bis zum Erreichen einer Innentemp. von 200 °C, beließ 3 h bei dieser Temp., versetzte nach dem Abkühlen mit 800 ml Wasser und etherte dreimal aus. Die vereinigten Etherphasen wurden mit verd. Salzsäure gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand bestand aus einem Gemisch von Tetrahydropyranylether ($R_t = 11$ min) und **3a** ($R_t = 7.0$ min). Deshalb setzte man 100 ml Methanol und 4 ml halbkonz. Salzsäure zu und rührte 2 h bei Raumtemp. Nach Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat versetzte man mit 200 ml Wasser, schüttelte mehrfach mit Ether aus, trocknete die vereinigten Etherphasen über Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte mit CH₂Cl₂/20% Essigester an 75 g Kieselgel und erhielt nach Eindampfen des Eluats 0.55 g (73%) viskoses, isotropes Öl, R_F (3) = 0.58, $R_t = 7.0$ min. — IR: 3300 cm^{-1} . — 1H -NMR: $\delta = 0.88$ (s; 3H, 8a-CH₃), 3.60 (m; 1H,

2-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.01$ (C-6'), 19.95, 20.69, 22.68, 28.48, 28.88, 29.07, 29.60, 30.59, 31.98, 33.39, 34.33, 35.90, 36.10, 40.79, 42.45, 42.51, 43.57, 46.83, 49.56, 70.77 (C-2).

(2R,4aR,4bS,7R,8aR,10aR)-**3a**: Aus 1.00 g (2R,4aS,4bR,7R,8aR,10aS)-**13c** wie oben; 0.64 g (84%), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 0^\circ$ ($c = 1.00$), Daten wie oben.

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}$ (306.5) Ber. C 82.29 H 12.50 Gef. C 82.41 H 12.52

Anissäureester 3b von racemischem 3a: Zur Lösung von 20 mg (0.065 mmol) **3a** in 0.5 ml Pyridin fügte man 2 Tropfen Anisoylchlorid, rührte 16 h bei Raumtemp. unter Stickstoff, gab 1 g Eis hinzu und saugte den festen Niederschlag nach Schmelzen des Eises ab. Er wurde mit Wasser gewaschen, in Ether gelöst und mit Petroleumbenzin/40% CH_2Cl_2 an 6 g Kieselgel chromatographiert. Aus Methanol 20 mg (70%), Schmp. 62.2°C, Klärpunkt 98.0°C, R_{F} (6) = 0.38, $R_{\text{t}} = 23.0$ min. — IR: 1700, 1600 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.90$ (s; 3H, 8a- CH_3), 3.85 (s; 3H, OCH_3), 4.95 (m; 1H, 2-H), 6.90 („d“, $J = 9$ Hz; 2H, 3',5'-H), 8.00 („d“, $J = 9$ Hz; 2H, 2',6'-H). — MS: $m/e = 440$ (100%, M^+).

$\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_3$ (440.7) Ber. C 79.04 H 10.06 **3b**: Gef. C 79.11 H 10.13

(-)-**3b**: Gef. C 79.08 H 9.93

Anissäureester (-)-3b aus (2R,4aR,4bS,7R,8aR,10aR)-3a: Wie bei racemischem **3b**; 18 mg (63%), „blue phase“ von 97.5°C bis 98°C, $T_{\text{ChI}} = 98^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -1.8^\circ$ ($c = 0.79$, CHCl_3). Andere Daten wie bei racemischem **3b**.

Benzoesäureester 3c aus racemischem 3a: Man verfuhr mit 19 mg (0.062 mmol) **3a** und 2 Tropfen Benzoylchlorid wie bei **3b**; aus Methanol 18 mg (71%), Schmp. 96.1°C, R_{F} (6) = 0.40, $R_{\text{t}} = 14.0$ min. — IR: 1705, 1600 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.90$ (s; 3H, 8a- CH_3), 4.90 (m; 1H, 2-H), 7.25–8.20 (m; 5H, C_6H_5).

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2$ (410.6) Ber. C 81.90 H 10.31 **3c**: Gef. C 81.99 H 10.28

(-)-**3c**: Gef. C 82.27 H 10.65

Benzoesäureester (-)-3c: Mit 17 mg (0.055 mmol) (2R,4aR,4bS,7R,8aR,10aR)-**3a** wie bei racemischem **3c**, Ausschütteln mit Ether; 18 mg (79%) viskoses, isotropes Öl, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -1.7^\circ$ ($c = 0.90$, CHCl_3), alle anderen Daten wie bei racemischem **3c**.

Hexanoat 3d aus racemischem 3a: Man verfuhr mit 19 mg (0.062 mmol) **3a** und 2 Tropfen Hexanoylchlorid wie bei **3b**, aus Methanol 16 mg (65%), Schmp. 34°C, R_{F} (6) = 0.45, $R_{\text{t}} = 12.0$ min. — IR: 1730 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.90$ (s; 3H, 8a- CH_3), 4.70 (m; 1H, 2-H). — MS: $m/e = 405$ (100%, $\text{M} + 1$), 404 (42, M^+), 290 (44, $\text{M} - 114$), 289 (49, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$).

$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_2$ (404.7) Ber. C 80.14 H 11.96 **3d**: Gef. C 80.18 H 11.86

(+)-**3d**: Gef. C 80.28 H 11.98

Hexanoat (+)-3d: Mit 15 mg (0.049 mmol) (2R,4aR,4bS,7R,8aR,10aR)-**3a** wie bei racemischem **3d**; Ausschütteln mit Ether, 15 mg (76%) viskoses, isotropes Öl, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 9.6^\circ$ ($c = 0.84$), 3.5° ($c = 0.95$, CHCl_3), alle anderen Daten wie bei racemischem **3d**.

(S)-O-Methylmandelsäurechlorid: Man rührte das Gemisch von 165 mg (1.0 mmol) (S)-O-Methylmandelsäure¹⁶, 0.7 ml Oxalylchlorid und 5 ml Benzol 45 min bei Raumtemp. unter Stickstoff, dampfte die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab und trocknete den Rückstand i. Hochvak.

(S)-O-Methylmandelsäureester 3e aus racemischem 3a: Man verfuhr mit 15 mg (0.049 mmol) **3a** und 2 Tropfen (S)-O-Methylmandelsäurechlorid wie bei **3b**, schüttelte mit Ether aus und erhielt 18 mg (81%) viskoses isotropes Öl, R_{F} (7) = 0.38. — IR (Film): 1740, 1600 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.880$ (s; 3H, 8a- CH_3), 3.388 (s; 3H, OCH_3), 4.697, 4.699 (2 s; zusammen 1H, 2'-H), 4.80 (m; 1H, 2-H).

(*S*)-*O*-Methylmandelsäureester (+)-**3e**: Mit 16 mg (0.052 mmol) (2*R*,4*aR*,4*bS*,7*R*,8*aR*,10*aR*)-**3a** wie vorstehend; 20 mg (84%) viskoses Öl, $[\alpha]_D^{25} = 0.25^\circ$ ($c = 0.30$, CHCl_3). — $^1\text{H-NMR}$ wie oben, aber $\delta = 4.697$ (s; 1H, 2'-H).

3,5-Dinitrobenzoat **3f** aus racemischem **3a**: Man verfuhr mit 21 mg (0.069 mmol) **3a** und 35 mg (0.15 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wie bei **3b**; aus Methanol 20 mg (58%), Schmp. 129°C, R_F (6) = 0.34. — IR: 1730, 1635, 1555 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.89$ (s; 3H, 8a- CH_3), 5.05 (m; 1H, 2-H), 9.09–9.21 (m; 3H, arom. H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$ (500.6) Ber. C 67.18 H 8.05 N 5.60 Gef. C 67.24 H 8.13 N 5.45

3,5-Dinitrobenzoat (–)-**3f**: Mit 18 mg (0.059 mmol) (2*R*,4*aR*,4*bS*,7*R*,8*aR*,10*aR*)-**3a** wie bei racemischem **3f**; aus Methanol 19 mg (65%), Schmp. 140°C, $[\alpha]_D^{25} = -2.3^\circ$ ($c = 0.90$, CHCl_3), andere Daten wie bei racemischem **3f**.

$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$ (500.6) Ber. C 67.18 H 8.05 N 5.60 Gef. C 67.27 H 8.16 N 5.43

- ¹⁾ 4. Mitteil.: W. Sucrow, R. Lüschen und A. Risse, Z. Naturforsch., Teil B **40**, 416 (1985).
- ²⁾ W. Sucrow, H. Minas, H. Stegemeyer, P. Geschwinder, H.-R. Murawski und C. Krüger, Chem. Ber. **118**, 3332 (1985).
- ³⁾ R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause und L. Pohl, Angew. Chem. **90**, 133 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 133 (1978); Merck Patent GmbH (Erf. R. Eidenschink und J. Krause) D.O.S. 3206269, Offenlegungstag 1.9.1983 [Chem. Abstr. **100**, 130024 (1984)].
- ⁴⁾ D. Demus, H. Demus und H. Zschke, Flüssige Kristalle in Tabellen, 1. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1974; H. Kelker und R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel 1980.
- ⁵⁾ Die unterschiedliche Schreibweise des Perhydrophenanthrengerüsts soll die Ähnlichkeit zum Steroidgerüst deutlicher hervorheben, bezeichnet aber bei racemischen Verbindungen keinen strukturellen Unterschied.
- ⁶⁾ G. Stork, P. Rosen, N. Goldman, R. V. Coombs und I. Tsuji, J. Am. Chem. Soc. **87**, 275 (1965).
- ⁷⁾ D. Caine, Org. React. **23**, 1 (1967).
- ⁸⁾ W. Sucrow und S. Howard, Chem. Ber. **118**, 4341 (1985), nachstehend.
- ⁹⁾ S. Ramachandran und M. S. Newman, Org. Synth., Coll. Vol. **5**, 486 (1973).
- ¹⁰⁾ E. J. Corey, M. Ohno, R. B. Mitra und P. A. Vatakencherry, J. Am. Chem. Soc. **86**, 478 (1964).
- ¹¹⁾ Z. G. Hajos, R. A. Micheli, D. R. Parrish und E. P. Oliveto, J. Org. Chem. **32**, 3008 (1967).
- ¹²⁾ L. Willmann und H. Schinz, Helv. Chim. Acta **32**, 2151 (1949); G. Stork und R. Borch, J. Am. Chem. Soc. **86**, 935 (1964).
- ¹³⁾ G. Stork und J. Singh, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6181 (1974).
- ¹⁴⁾ V. Prelog und W. Acklin, Helv. Chim. Acta **39**, 748 (1956); P. Buchschacher, Org. Synth. **61**, unchecked procedure 2218 (1983). Wir danken den Herren Dr. A. Fürst und Dr. M. Müller, Fa. Hoffmann-La Roche Ltd., Basel, für die großzügige Überlassung von (8*aS*)-(+)-3,4,8,8*a*-Tetrahydro-8*a*-methyl-1,6(2*H*,7*H*)-naphthalindion.
- ¹⁵⁾ T. Kametani, K. Suzuki und H. Nemoto, J. Org. Chem. **45**, 2204 (1980).
- ¹⁶⁾ J. Jacobus, M. Raban und K. Mislow, J. Org. Chem. **33**, 1142 (1968); M. Raban und K. Mislow, Top. Stereochem. **2**, 199 (1967).
- ¹⁷⁾ C. B. C. Boyce und J. S. Whitehurst, J. Chem. Soc. **1959**, 2022.

[8/85]