

LITERATURE

- [1] *F. Gerson & J. Heinzer*, Chem. Commun. 1965, 488; Helv. 49, 7 (1966).
 [2] *I. C. Lewis & L. S. Singer*, J. chem. Phys. 43, 2712 (1965); 44, 2082 (1966).
 [3] *M. D. Sevilla, S. H. Flaisher, G. Vincow, & H. J. Dauben, Jr.*, J. Amer. chem. Soc. 91, 4139 (1969).
 [4] *H. W. D. Stubbs & S. H. Tucker*, J. chem. Soc. 1951, 2936.
 [5] *A. G. Anderson, Jr. & R. G. Anderson*, J. org. Chemistry 23, 517 (1958); *B. M. Trost*, J. Amer. chem. Soc. 88, 853 (1966).
 [6] *E. C. Baughan, T. P. Jones, & L. G. Stoodley*, Proc. Chem. Soc. (London) 1963, 274; *F. Gerson & J. Heinzer*, Helv. 50, 1852 (1967).
 [7] *A. D. McLachlan*, Mol. Physics 3, 233 (1960).

97. Zur Stereochemie des (+)-Davanons

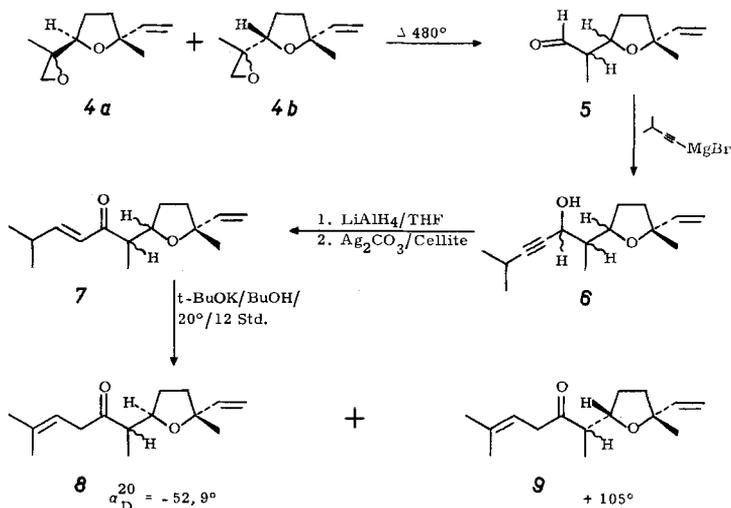
 von **G. Ohloff** und **W. Giersch**

Laboratoire de Recherches, Firmenich & Cie, Genève

(30. IV. 70)

Zusammenfassung. Durch stereospezifische Synthese wird die Konstitution des natürlichen (+)-Davanons bestätigt und seine Konfiguration mit der des (-)-Nerolidols verknüpft.

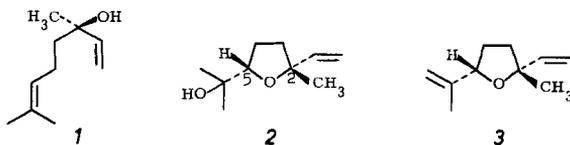
Seit einiger Zeit [1] an 1,4-Epoxy-Derivaten des Nerolidols interessiert, erregte das Epoxyketon (+)-Davanon [2] aus dem ätherischen Öl von *Artemisia pallens* Wall. unsere Aufmerksamkeit. Während seine Struktur von *Sipma & van der Wal* [2] aus spektroskopischen Daten und Abbaubersuchen abgeleitet werden konnte, wurden die 4 Racemate dieses Sesquiterpens von *Naegeli & Weber* [3] hergestellt. Letztere Arbeit jedoch veranlasste uns, über eigene Untersuchungen im Zusammenhang mit der Struktur und absoluten Stereochemie des natürlichen Davanons in vorläufiger Form zu berichten, da es uns durch eine stereospezifische Synthese gelungen ist, die beiden am



Tetrahydrofuranring gelegenen Chiralitätszentren aufzuklären und dem Naturprodukt die partielle Stereoformel **9** zuzuweisen.

Ein Gemisch (1:1) der beiden Diepoxide **4a** und **4b**, die durch Behandlung eines Diastereomerengemisches von **3** mit Peressigsäure erhalten wurden, lieferte bei seiner thermischen Behandlung um 480° neben der Hauptmenge an niedermolekularen Fragmenten in 12-proz. Ausbeute Aldehyd **5**¹). Als C₅-Baustein verwendeten wir die Grignard-Verbindung des 3-Methyl-1-butins, die bereits kürzlich von Büchi & Wüest [4] mit Erfolg zur Synthese des Bilobanons aus einem Monoterpen-Precursor verwendet werden konnte. Zwischenprodukt **6**, so in 50-proz. Ausbeute darstellbar, liess sich nun mit LiAlH₄ in Tetrahydrofuran und anschliessender Behandlung mit dem Fetizon-Reagenz [5] glatt (70-proz. Ausbeute) in das Gemisch der diastereomeren *iso*-Davanone **7** überführen, welche sich bei Raumtemperatur in Gegenwart von Kalium-*t*-butylat quantitativ in die vier möglichen β,γ -ungesättigten Davanone umlagerten. Durch präparative Gas-Chromatographie mit Hilfe eines Varian-Aerographen, Modell 700, konnten die als Hauptprodukte (~90%) auftretenden Diastereomeren **8** und **9** an einer 3 m langen Carbowaxkolonne (15-proz.) bei 185° glatt getrennt werden.

Gas-chromatographisch und NMR.-spektroskopisch war das als *cis*-Verbindung angesehene Epoxyketon **9** ($\alpha_D^{20} = +105,3^\circ$) mit dem natürlichen (+)-Davanon²) ($[\alpha]_D^{21} = +77,7^\circ$) [2] (**3**) [6] identisch. Ausserdem zeigte der spektroskopische Vergleich von **9** mit (+)-*cis*-Linalooloxid eine Übereinstimmung, während (–)-*trans*-Linalooloxid [6] eine Ähnlichkeit mit dem (–)-Davanon (**8**) aufwies. Da es sich bei den beiden Nebenprodukten nach NMR. und Massenspektrum um Diastereomere von **8** und **9** handelt, liegt das (+)-Davanon im ätherischen Öl von *Artemisia pallens* Wall. als reines Diastereoisomeres vor.



Natürliches (+)-Davanon (**9**) ist danach mit dem (–)-(3*R*)-Linalool³) (**1**) [7] und somit ebenfalls mit dem (–)-(3*R*)-Nerolidol [8] verknüpft. Vorausgesetzt, dass die spektroskopische Übereinstimmung von (+)-Davanon (**9**) mit (+)-(2*R*,5*S*)-Linalooloxid (**2**) [6] bzw. seinen Dehydratisierungsprodukten [1] [6] experimentell bestätigt werden kann, sind im Naturprodukt **9** sowie in der «unnatürlichen» Verbindung **8** die Chiralitätszentren am Äthersauerstoff festgelegt. Es bleibt dann noch zu entscheiden, welche Konfiguration das chirale Zentrum neben der Carbonylgruppe einnimmt, was wir zur Zeit experimentell überprüfen und worüber wir in einer ausführlichen Arbeit an der gleichen Stelle berichten wollen.

¹) Das auf anderem Wege hergestellte Racemat von **5** benutzten Naegeli & Weber [3] ebenfalls als Zwischenprodukt für den gleichen Zweck.

²) Wir danken Herrn Dr. A. F. Thomas für die Überlassung dieses Sesquiterpens ($[\alpha]_D^{21} = +81^\circ$) zu Vergleichszwecken.

³) Die optische Drehung des verwendeten (–)-Linalools wurde an der reinen, unverdünnten Form gemessen: $\alpha_D^{20} = -18^\circ$.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Ohloff, K. H. Schulte-Elte & B. Willhalm, *Helv.* 47, 602 (1964).
 [2] G. Sipma & B. van der Wal, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 87, 715 (1968).
 [3] P. Naegeli & G. Weber, *Tetrahedron Letters* 1970, 959.
 [4] G. Büchi & H. Wüest, *J. org. Chemistry* 1969, 857.
 [5] H. Fetizon & M. Golfier, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 267, 900 (1968).
 [6] D. Felix, A. Melera, J. Seibl & E. sz. Kovats, *Helv.* 46, 1513 (1963).
 [7] R. H. Cornforth, J. W. Cornforth & V. Prelog, *Liebigs Ann. Chem.* 634, 197 (1960); G. Ohloff & E. Klein, *Tetrahedron* 18, 37 (1962).
 [8] P. Vlad & M. Souček, *Coll. czechosl. chem. Commun.* 27, 1726 (1962).

98. Fluorénacènes et fluorénaphènes
Synthèses dans la série des indéno-fluorènes, XV [1]
Méthyl-5-dihydro-10, 12-indéno[2, 1-*b*]fluorène

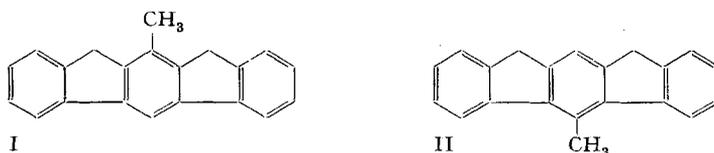
par **Louis Chardonens** et **Josef Häger**

Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université de Fribourg

(1^{er} V 70)

Summary. Starting from α -methylchalcone and diethyl ketone the title compound, II, has been synthesized in 6 steps (overall yield 26%). As an intermediate compound the gold yellow 10,12-dioxoderivative of II was also obtained.

Le méthyl-11-dihydro-10,12-indéno[2,1-*b*]fluorène (I), décrit pour la première fois par *Errera* [2] sous le nom d'*isophtalacène*, a été obtenu récemment [3] par deux synthèses indépendantes. Celle du méthyl-5-dihydro-10,12-indéno[2,1-*b*]fluorène (II), isomère du précédent, fait l'objet du présent travail.



On part du diphenyl-2,4-mésitylène (III). Ce produit peut être obtenu, suivant *Langer & Wessely* [4], en 3 étapes à partir de l' α -méthylchalcone (IV) et de la diéthylcétone (IVa): la condensation de IV et IVa par l'éthylate de sodium donne la triméthyl-2,4,6-diphényl-3,5-cyclohexène-2-one-1 (V), la réduction de celle-ci par le sodium dans l'éther humide, le triméthyl-2,4,6-diphényl-3,5-cyclohexanol (VI), et ce dernier, chauffé en présence de carbone palladié, fournit par déshydratation et aromatisation le diphenyl-2,4-mésitylène (III). Les rendements indiqués par ces auteurs n'ayant pu être atteints dans les deux dernières étapes, nous avons préféré réduire V par le tétrahydroborate de sodium en triméthyl-2,4,6-diphényl-3,5-cyclohexène-2-ol-1 (VII); celui-ci, chauffé avec du carbone palladié, donne III. L'oxydation de III en milieu aquo-pyridinique par le permanganate de potassium en excès conduit, avec un bon rendement, à un produit homogène, de F. net à 358°, dont l'analyse correspond à