

249. 9-Methyl-cis-decalin-1,3-dion: Stereochemische Untersuchungen an 9-Methyl-cis-decalin-Derivaten

5. Mitteilung über cyclische β -Diketone¹⁾

von R. Zurflüh²⁾ und Ch. Tamm

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(11. VIII. 72)

Summary. The synthesis and the spectral properties of the hitherto unknown 9-methyl-cis-decalin-1,3-dione (**16**) are described. The keto-enol equilibrium of **16** in various solvents was determined by NMR. spectroscopy. The configuration and conformation of a large number of intermediates and derivatives were determined.

Einleitung. - Die Lage des Keto-Enol-Gleichgewichts bei β -Diketonen hängt von verschiedenen Voraussetzungen ab. Bei acyclischen β -Diketonen wird die Enolform durch intramolekulare H.-Brücken stabilisiert. In monocyclischen β -Diketonen mit 4 bis 6 Ringgliedern ist die Ausbildung dieser H-Brücken wegen der transoiden Fixierung der enolischen HO-Gruppe und der Ketogruppe bezüglich der Enol-Doppelbindung nicht möglich. Hydroxylhaltige Lösungsmittel stabilisieren die Enolform, unpolare Lösungsmittel die Ketoform, wobei der beobachtete geringe Enolanteil sich durch die Ausbildung einer dimeren Enolform erklären lässt [2] [3]. Untersuchungen des Keto-Enol-Gleichgewichts von Cyclohexan-1,3-dion durch *Cyr & Reeves* [4] und *Yogev & Mazur* [5] zeigten, dass der Assoziationsgrad der Enolform stark konzentrationsabhängig ist, wobei neben Dimeren auch höhere Assoziate anzunehmen sind. *Eistert et al.* [6] [7] [8] wiesen nach, dass monocyclische 7 bis 10-gliedrige β -Diketone bevorzugt in der Diketoform vorliegen. Der durch eine Enolisierung eintretende Entropieverlust kann durch intermolekulare H-Brücken nicht kompensiert werden. Bei 11- und 12-Ring-Diketonen sind die Carbonylgruppen nicht mehr transoid fixiert; die Ausbildung intramolekularer H-Brücken begünstigt hier wieder die Enolform.

Tamm et al. [1] [3] [9] [10] berichteten über UV.- und IR.-Analysen des Keto-Enol-Gleichgewichts bei β -Diketonen der Cyclohexan-, Decalin- und Cholestan-Reihe. 1,3-Dioxo-5 α -cholestan-Derivate liegen im Gegensatz zu den mono- und bicyclischen Diketonen nicht nur in unpolaren Lösungsmitteln, sondern auch im Festkörper ausschliesslich in der Diketoform vor. In hydroxylhaltigen Lösungsmitteln waren alle Verbindungen vollständig enolisiert. Verantwortlich für das ungewöhnliche Festkörperverhalten der Cholestan-Derivate ist wohl die sterische Fixierung der Ringe A und B, ferner die Raumerfüllung der Gesamtmolekel, die die Ausbildung intermolekularer H-Brücken erschwert.

Das bisher unbekannte 9-Methyl-cis-decalin-1,3-dion (**16**) nimmt eine Mittelstellung zwischen dem unsubstituierten Decalinsystem und den Steroiden ein. Einerseits ist die Flexibilität des cis-Decalins weitgehend erhalten, andererseits entspricht die

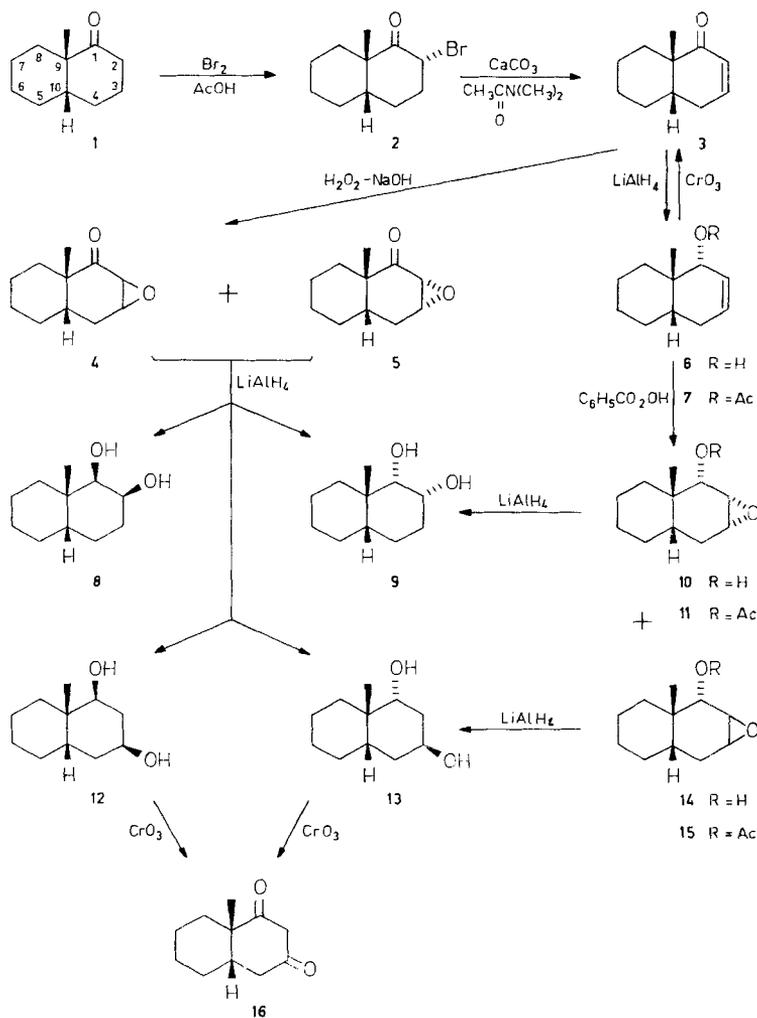
¹⁾ 4. Mitteilung: s. [1].

²⁾ Jetzige Adresse: Socar AG, 8600 Dübendorf.

Molekel den *cis*-verknüpften Ringen A und B der Steroide inklusive angularer Methylgruppe. Es war deshalb für uns von Interesse, das Enolisierungsverhalten von **16** zu untersuchen. Im folgenden berichten wir über die Synthese und die Eigenschaften des 9-Methyl-*cis*-decalin-1,3-dions (**16**). Stereochemie und Reaktivität von **16** sowie der bei der Synthese erhaltenen Zwischenprodukte werden eingehend diskutiert.

1. Synthese von 9-Methyl-*cis*-decalin-1,3-dion (16**).** - Als Ausgangsmaterial für die Synthese von **16** diente 9-Methyl-*cis*-decalin-1-on (**1**), welches wir nach *Johnson et al.* [11] aus α -Naphthol in guter Ausbeute herstellten. Unsere Synthese folgte anfänglich den Analogvorschriften für Cholestan-1,3-dion [3] [12] und 4,4-Dimethyl-

Schema 1



cholestan-1,3-dion [1]. **1** wurde mit 1,1 Äquivalenten Brom in Eisessig in Gegenwart von HBr bei 22° in das 2 α -Brom-9-methyl-*cis*-decalin-1-on (**2**)³⁾ übergeführt. Die hier getroffene Zuordnung der Stereochemie für **2** wie für alle übrigen Zwischenprodukte wird in den folgenden Kapiteln begründet. Abspaltung von HBr mit CaCO₃ in siedendem N,N-Dimethylacetamid nach *Green & Long* [13] lieferte das flüssige ungesättigte Keton **3**, das im UV.-Spektrum ein Hauptmaximum bei $\lambda = 222$ nm ($\log \epsilon = 3,90$) aufwies. Behandeln von **3** mit H₂O₂ in alkalischer Lösung führte zum Gemisch der isomeren Epoxyketone **4** und **5**, welches nach NMR.-Daten β - und α -Epoxid im Verhältnis 9:1 enthielt. Dieses Gemisch wurde direkt mit LiAlH₄ in siedendem Äther reduziert, wobei vier Diole erhalten wurden. Das Hauptprodukt, 1 α ,3 β -Dihydroxy-9-methyl-*cis*-decalin (**13**) (76proz. Ausbeute bezogen auf das Diol-Gemisch), konnte durch Kristallisation rein erhalten werden. Chromatographie der Mutterlaugen an Kieselgel lieferte, nach zunehmender Polarität geordnet, die drei anderen isomeren Diole, das 1 α ,2 α -Diol **9** (15,5%), das 1 β ,2 β -Diol **8** (1,5%) und das 1 β ,3 β -Diol **12** (7%). Oxydation der beiden 1,3-Diolen **12** und **13** mit CrO₃-H₂SO₄ in Aceton führte in hohen Ausbeuten zum gewünschten 9-Methyl-*cis*-decalin-1,3-dion (**16**).

Da der beschriebene Syntheseweg über das vorerst nicht genau definierte Gemisch der Epoxyketone **4** und **5** mit zunächst ebenfalls nicht beschriebener Stereochemie verlief, suchten wir nach einer zweiten Synthesemöglichkeit, die ein Festlegen der Stereochemie bei **12** und **13** erlauben sollte.

Das α,β -ungesättigte Keton **3** wurde mit LiAlH₄ in Äther reduziert, wobei als Hauptprodukt das 1 α -Hydroxy-9-methyl-*cis*- Δ^2 -octalin (**6**) resultierte. IR.- und NMR.-Spektrum bestätigten die Struktur des Allylalkohols, die 1-Stellung der HO-Gruppen wurde durch Rückoxydation zum Keton **3** bewiesen, die α -Stellung der HO-Gruppe durch Hydrierung von **6** mit PtO₂ in Eisessig zum gesättigten 1 α -Hydroxy-9-methyl-*cis*-decalin (**17**). Allen aus dem Allylalkohol **6** hergestellten Verbindungen kommt somit an C(1) ebenfalls die α -Konfiguration zu. Behandeln von **6** mit Perbenzoesäure gab die Epoxyalkohole **10** und **14** (etwa 1:1), die nicht getrennt, sondern als Gemisch in die Epoxyacetate **11** resp. **15** übergeführt wurden⁴⁾. Das Gemisch der Epoxyacetate **11** und **15** wurde im Verhältnis 1:9 auch bei der Perbenzoesäurebehandlung des Acetylderivates **7** erhalten. Die Isomeren konnten durch Chromatographie an Kieselgel getrennt werden. Dem zuerst eluierten Isomeren kommt die Struktur des 1 α -Acetoxy-2 α ,3 α -epoxy-9-methyl-*cis*-decalins (**11**), dem anderen die Struktur des 2 β ,

³⁾ Die Bezeichnungen für die relative Konfiguration sind in Anlehnung an die Steroid-Nomenklatur gewählt. Bezugsgruppe ist die C(9)-Methylgruppe. « β » bedeutet auf der gleichen Seite wie die Bezugsgruppe und « α » bedeutet auf der entgegengesetzten Seite. Die Präfixe «*cis*» und «*trans*» beziehen sich auf die Ringverknüpfung und nicht auf die Stellung von Substituenten.

⁴⁾ Bei der Epoxydation von **6** mit Perbenzoesäure in Chloroform wurden nach anschliessender Acetylierung neben den isomeren Epoxyacetaten **11** und **15** zwei weitere Produkte erhalten, denen nach dem Massenspektrum die Summenformel C₁₅H₂₃ClO₄ zukommt, was einem Diacetoxy-monochlor-decalin-Derivat entspricht. Das Entstehen dieser Verbindungen erklärt sich daraus, dass die Lösung der Perbenzoesäure in Chloroform, die ein Jahr bei -15° aufbewahrt worden war, genügend freies HCl enthielt, um die zunächst gebildeten Epoxide zu den Chlorhydrinen zu öffnen, die dann beim Acetylieren in die Diacetoxy-Derivate übergeführt wurden. Als Strukturen kommen 1,2-Diacetoxy-3-chlor- und 1,3-Diacetoxy-2-chlor-9-methyl-*cis*-decalin in Frage. Auf Grund der IR.-, der NMR.-Spektren und des reaktiven Verhaltens ist es wahrscheinlich, dass der einen Verbindung die 1 α ,2 α -Diacetoxy-3 β -chlor-Konfiguration zukommt. Im zweiten Fall konnte keine eindeutige Zuordnung getroffen werden.

3 β -Epoxyds **15** zu. Reduktion des 2 β ,3 β -Epoxydes **15** mit LiAlH₄ ergab als einziges Produkt das 1 α ,3 β -Diol **13**, das wie oben in das Diketon **16** übergeführt wurde.

Der erste der beiden beschriebenen Wege ist mit 5 Stufen um eine Stufe kürzer als der zweite. Damit steigt auch die Gesamtausbeute. Der zweite Weg hat den Vorteil, dass er über definierte kristalline Produkte führt.

2. Eigenschaften von 9-Methyl-cis-decalin-1,3-dion (16). - Nach den IR-Spektren (vgl. Fig. 1 und 2) liegt **16** im festen Zustand ausschliesslich in der Enolform vor. In Tab. 1 sind die Daten von **16** und zum Vergleich die von *cis*-Decalin-1,3-dion [2] zusammengefasst.

In Nujol zeigt **16** bei 2760–2480 cm⁻¹ Banden assoziierter HO-Gruppen, bei 1604 und 1590 cm⁻¹ die durch Assoziation verschobene Absorption der Carbonylgruppe bzw. der Enol-Doppelbindung. In Methylenchlorid treten bei 1724 cm⁻¹ und 1700 cm⁻¹ zwei intensive Banden auf, die den C=O-Schwingungen gesättigter 6-Ring-Ketone entsprechen. Die hydroxylichen Enolbanden fehlen, hingegen tritt bei 1630–1600 cm⁻¹ eine schwache Bande auf, die zeigt, dass **16** auch in Methylenchlorid zu einem geringen Teil enolisiert, hauptsächlich aber in der Diketoform vorliegt. Somit unterscheidet sich **16** von seinem nichtmethylierten Analogon.

Das UV.-Spektrum von **16** (vgl. Fig. 3) in Äthanol zeigt bei $\lambda = 257,5$ nm ein einziges Maximum, das auf vollständige Enolisierung schliessen lässt. In 0,01N NaOH-

Tabelle 1. Vergleich der IR-Spektren von **16** und von *cis*-Decalin-1,3-dion

| | | Hauptbanden (cm ⁻¹) | | | |
|--|---------------------------------|---------------------------------|------------|------------------------|---------------------|
| | | O-H assoz. | C=O | C=O assoz. + C=C | nicht zugeordnet |
| 9-Methyl- <i>cis</i> - decalin-1,3-dion (16) | Nujol | 2760–2480 | – | 1604, 1590 | 1518 |
| | CH ₂ Cl ₂ | – | 1724, 1700 | 1630–1600 | |
| <i>cis</i> -Decalin-1,3-dion | KBr | 2532–2500 | – | 1610–1600 | 1524–1522 |
| | Nujol | 2551–2475 | – | 1605, 1592 | 1515 |
| | CH ₂ Cl ₂ | 2618 | 1721, 1698 | 1605–1570 | |

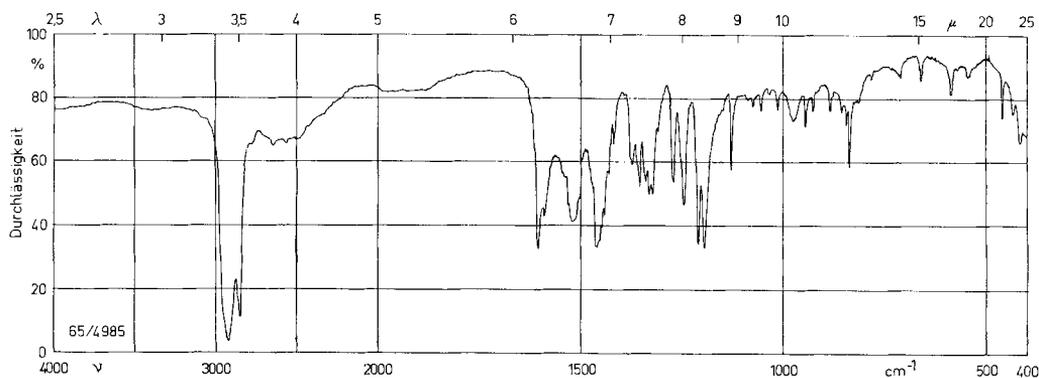


Fig. 1. IR-Spektrum von 9-Methyl-*cis*-decalin-1,3-dion (**16**) in Nujol

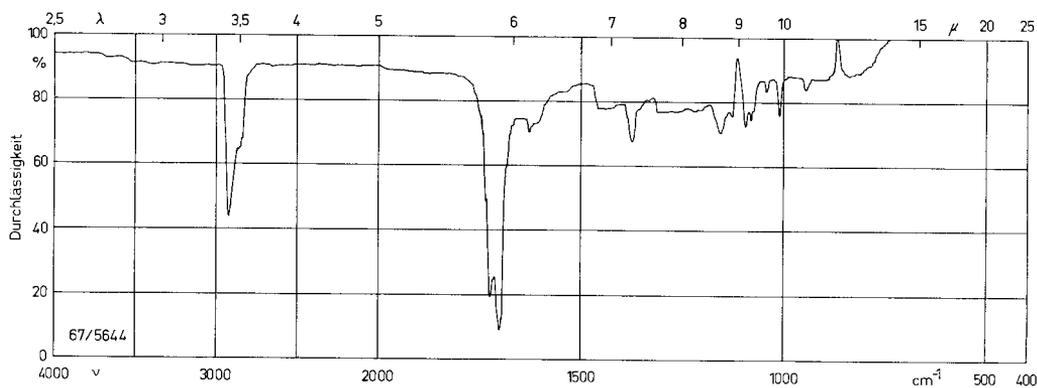


Fig. 2. IR.-Spektrum von 9-Methyl-cis-decalin-1,3-dion (16) (in CH_2Cl_2)

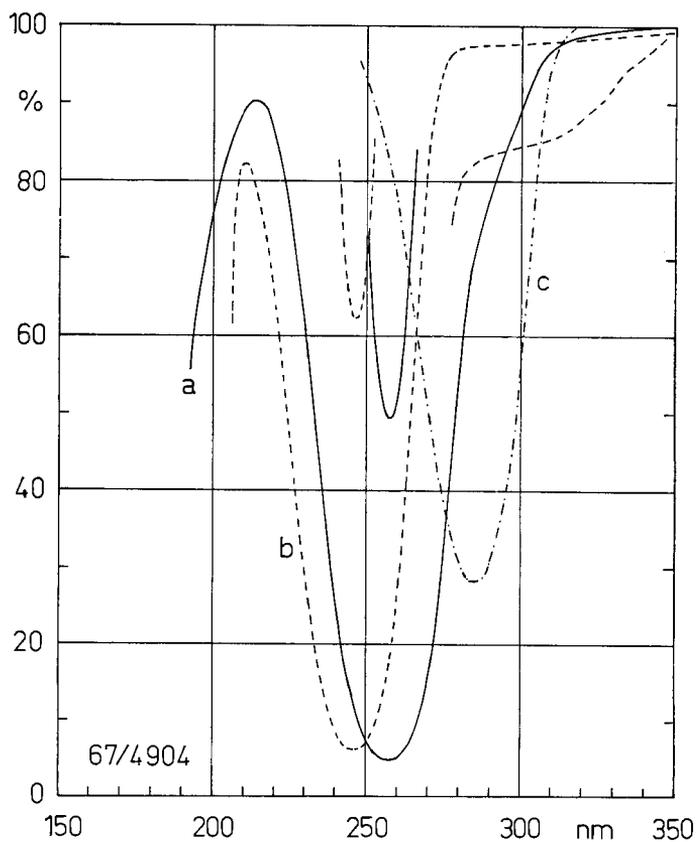


Fig. 3. UV.-Spektren von 9-Methyl-cis-decalin-1,3-dion (16)
a) in Äthanol, b) in Dioxan, c) in 0,01N NaOH in Äthanol/Wasser 9:1

Lösung in Äthanol/Wasser 9:1 verschiebt es sich erwartungsgemäss unter Erhöhung der Extinktion nach 285 nm. Dieser Wert ist für Enolationen charakteristisch. In Dioxan tritt neben dem Hauptmaximum bei $\lambda = 246,5$ nm eine Schulter bei 301 nm auf, was auf gleichzeitige Anwesenheit von Diketo- und Enolform hindeutet.

Wegen der geringen Löslichkeit von **16** in den betreffenden Lösungsmitteln konnten keine Spektren in Hexan oder Cyclohexan aufgenommen werden. In Tab. 2 werden die UV.-Absorptionen von **16** mit denen von *cis*-Decalin-1,3-dion verglichen [3].

Tabelle 2. Vergleich der UV-Spektren von **16** und *cis*-Decalin-1,3-dion

| | Lösungsmittel | λ_{\max} (nm) | $\log \epsilon$ | Lit. |
|--|-----------------------------------|-----------------------|-----------------|------|
| 9-Methyl- <i>cis</i> -decalin-1,3-dion (16) | Äthanol | 257,5 | 4,11 | |
| | 0,01 N NaOH in Äthanol/Wasser 9:1 | 285 | 4,44 | |
| | Dioxan | 246,5 | 4,08 | |
| | | 301 | 1,87 | |
| <i>cis</i> -Decalin-1,3-dion | Äthanol | 257 | 4,22 | |
| | 0,01 N NaOH in Äthanol/Wasser 9:1 | 281,5 | 4,46 | [3] |
| | Dioxan | 245 | 4,11 | |
| | | 301 | 1,89 | |

16 liegt demzufolge im Festzustand und in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln vollständig enolisiert vor und verhält sich damit gleich wie das *cis*-Decalin-1,3-dion. In Methylenchlorid zeigen sich Unterschiede. **16** liegt hier hauptsächlich in der Diketoform vor, während sich beide Verbindungen in Dioxan wieder ähnlich verhalten.

NMR.-Spektren⁵⁾ von **16** wurden in CDCl_3 und Deuteriodimethylsulfoxid bei Raumtemperatur jeweils in gesättigter und in 10fach verdünnter Lösung, ferner gesättigt in CDCl_3 bei 50° aufgenommen. Die Abschätzung des Verhältnisses zwischen Diketo- und Enolform erfolgte anhand der Integrationskurven für das Signal der angulären Methylgruppe. Demnach liegt **16** in CDCl_3 bei hoher Konzentration bei 25° (gesättigt, ca. 0,42 M) zu 80% in der Diketoform, zu 20% in der Enolform, bei 50° zu 90% in der Diketoform und zu 10% in der Enolform vor. In verdünnter Lösung (0,043 M) steigt der Anteil der Diketoform auf über 95%. In Deuteriodimethylsulfoxid war in konz. wie in verd. Lösung ausschliesslich die Enolform von **16** nachweisbar.

Die in CDCl_3 -Lösung gefundenen Resultate sind im Einklang mit den von *Yogev & Mazur* [5] an 1,3-Cyclohexandionen durchgeführten Untersuchungen. Die Diketoform ist begünstigt, ihr Anteil steigt mit erhöhter Temperatur und niedriger Konzentration, während hohe Konzentrationen und niedrige Temperatur die Enolisierung fördern.

Eine Aussage über den Assoziationsgrad der Enolform von **16** und über die Richtung der Enolisation ist auf Grund der NMR.-Spektren nicht möglich. Fig. 4 zeigt das Spektrum der Enolform von **16**.

⁵⁾ Diese Spektren und ihre Interpretation verdanken wir Herrn Dr. W. Arnold, Physiklaboratorium, Fa. F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, 4002 Basel.

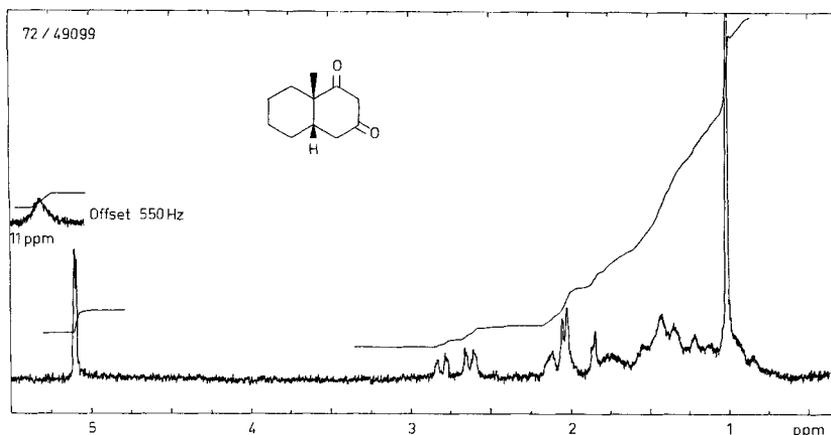


Fig. 4. 100 MHz-NMR.-Spektrum von **16** in $(CD_3)_2SO$ (ges. Lösung)

Ein breites Singulett bei $\delta = 10,8$ ppm entspricht dem enolischen Proton, das Dublett bei $\delta = 5,1$ ppm ($J = 1,5$ Hz) dem olefinischen Proton an C(2). Die Methylenprotonen an C(4) bilden ein bei $\delta = 2,72$ bzw. $\delta = 1,93$ ppm zentriertes AB-System ($J_{gem} = -18$ Hz), dessen linker und rechter Teil durch Kopplung mit dem C(10)-Proton ($J_{4\beta,10} = 6$ Hz bzw. $J_{4\alpha,10} = 3$ Hz) weiter aufgespalten sind. Das Multiplett bei $\delta = 2,11$ ppm dürfte vom 8α -Proton, das breite Signal bei $\delta = 1,75$ ppm vom C(10)-Proton herrühren. Die Methylgruppe an C(9) erscheint als scharfes Singulett bei $\delta = 1,00$ ppm.

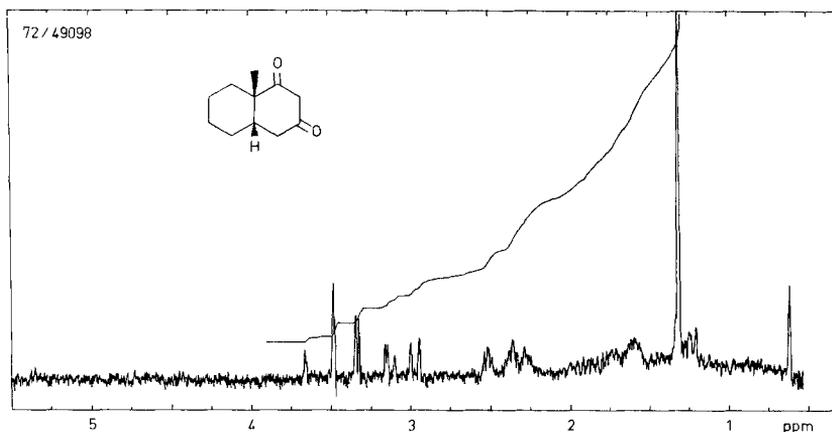


Fig. 5. 100 MHz-NMR.-Spektrum von **16** in $CDCl_3$ (verdünnte Lösung)

Dagegen zeigt das in Fig. 5 dargestellte Spektrum fast ausschliesslich die Diketoform von **16**.

Die Methylenprotonen an C(2) bilden ein bei $\delta = 3,57$ bzw. $\delta = 3,25$ ppm zentriertes AB-System ($J_{gem} = -19$ Hz). Der linke Teil ($J = 1$ Hz) wie der rechte Teil ($J = 2$ Hz)

sind durch Fernkopplungen weiter aufgespalten. Ein weiteres AB-System ($J_{\text{gem}} = -16$ Hz) entspricht den Protonen an C(4), zentriert bei $\delta = 3,05$ bzw. $\delta = 2,43$ ppm, welches wiederum vom C(10)-Proton weiter aufgespalten ist. Bei $\delta = 2,28$ ppm absorbiert das 8α -Proton und das Signal der Methylgruppe an C(9) erscheint bei $\delta = 1,32$ ppm. Daneben zeigt das kleine Signal bei $\delta = 1,20$ ppm das Vorhandensein geringer Mengen der Enolform von **16** an.

Betrachtungen an den *Dreidung*-Modellen erlauben Aussagen über die Häufigkeit der möglichen Konformationen von **16** (vgl. Fig. 6).

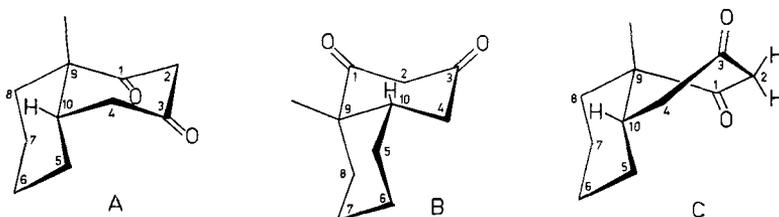


Fig. 6. Mögliche Konformationen von **16**

Wie alle *cis*-Decaline kann **16** im Gegensatz zu den Steroiden in zwei alternativen All-Sessel-Konformationen vorliegen. Beim Grundkörper, dem 9-Methyl-*cis*-decalin, sind diese Formen energetisch gleichwertig. Bei **16** hingegen weist die Konformation B drei 1,3-Wechselwirkungen mehr auf als A, womit A bevorzugt sein dürfte. Hingegen ist für den substituierten Teil der Molekel auch die Twistform C denkbar, in der die 1,3-Wechselwirkungen der axialen H-Atome an C(2) und C(4) mit der Methylgruppe an C(9) und die 1,3-Wechselwirkung der H-Atome an C(4) und C(5) verringert werden. Dafür tritt eine zusätzliche vicinale Wechselwirkung zwischen den H-Atomen an C(4) und C(10) auf. Der Energieunterschied zwischen Sessel- und Twistform dürfte hier also kleiner sein als der für Cyclohexan gefundene Wert von 5,5 kcal/Mol [14] und eher in der Grössenordnung des Wertes für Cyclohexanon (2,8 kcal/Mol) [15] liegen. Berücksichtigt man ferner die grössere Entropie der flexiblen Form, wird es wahrscheinlich, dass für **16** gleichzeitige Anwesenheit der Konformationen A und C realisiert ist.

3. Herstellung und Konfiguration der epimeren 9-Methyl-*cis*-decalin-1-ole **17 und **19**.** – Um die Konfiguration der HO-Gruppe in **6** über das hydrierte Derivat **17** zu bestimmen, war es notwendig, die beiden epimeren 9-Methyl-*cis*-decalin-1-ole **17** und **19** zu kennen. Es ist häufig möglich, durch Reduktion des betreffenden Ketons mit verschiedenen Reduktionsmitteln aus dem Verhältnis der entstandenen Epimeren Rückschlüsse auf deren Konfiguration zu ziehen. In starren Systemen führt z.B. die Reduktion mit Na in Äthanol zum stabileren äquatorialen Alkohol [16]. Wegen der Flexibilität des *cis*-Decalin-Systems ist auf diesem Weg keine Auskunft zu erwarten. Die bei der Umsetzung von **1** mit verschiedenen Reduktionsmitteln erhaltenen Epimerenverhältnisse sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Die Ermittlung dieser Werte bereitete Schwierigkeiten, da die epimeren Decalole **17** und **19** sich weder durch Adsorptions-, Verteilungs- noch Gas-Chromatographie trennen liessen. Eine Trennung gelang schliesslich durch Chromatographie der

Schema 2

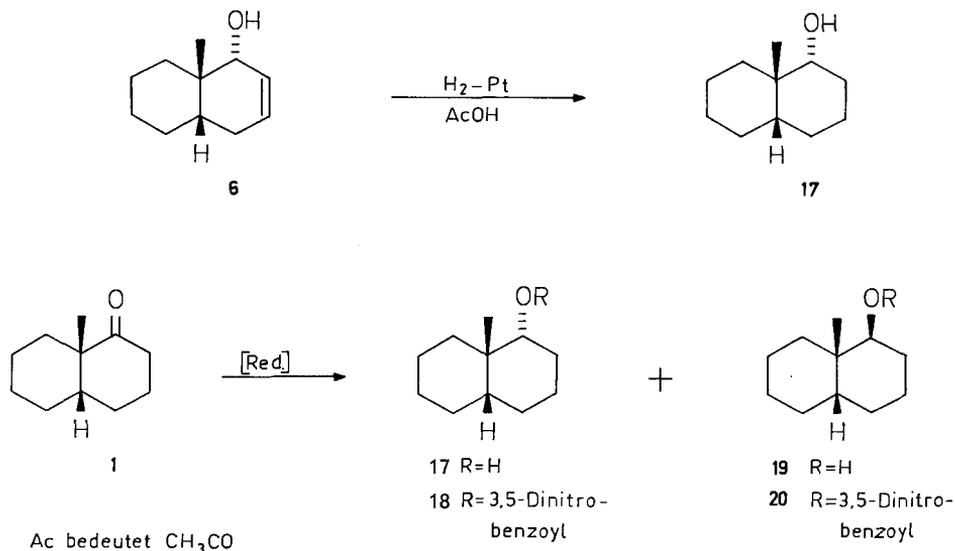


Tabelle 3. Reduktionen von 9-Methyl-cis-decalin-1-on (1)

| Reduktionsmittel | Produkte in % | |
|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | 1β-Hydroxy-9-methyl-cis-decalin (19) | 1α-Hydroxy-9-methyl-cis-decalin (17) |
| Na in Äthanol | 65 | 35 |
| LiAlH ₄ in Äther | 5 | 95 |
| H ₂ /Pt in Eisessig | 25 | 75 |

3,5-Dinitrobenzoyl-Derivate **18** und **20** an Kieselgel. Aus **18** und **20** wurden die freien Alkohole mit methanolischem KOH in Dioxan zurückgewonnen. Die α-Konfiguration der HO-Gruppe in **17** bzw. die β-Konfiguration in **19** liessen sich wie folgt beweisen.

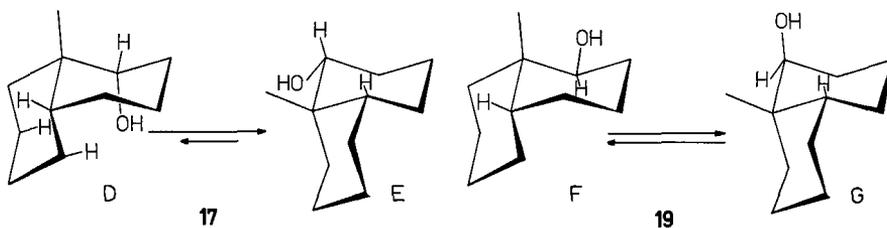


Fig. 7. Konformationen von **17** und **19**

Die Dreidimensional-Modelle von **17** zeigen, dass Konformation D, in der die HO-Gruppe axial und zur Methylgruppe *trans*-ständig angeordnet ist, wegen der starken Wechselwirkung zwischen der HO-Gruppe und den H-Atomen an C(3), C(5) und C(7) deutlich

ungünstiger ist als Konformation E. Das NMR.-Spektrum von **17** zeigt ein symmetrisches Signal bei $\delta = 3,28$ ppm mit einer Halbwertsbreite von 17 Hz, das einem axialen β -Proton entspricht [17]. Das Signal bleibt beim Abkühlen auf -59° unverändert, was auf das einheitliche Vorliegen von Konformation E hindeutet. Im epimeren Decalol **19** sind beide Konformationen energetisch gleichwertig, so dass ein Gemisch der beiden Konformer vorliegen dürfte. Das bei 37° bei $\delta = 3,8$ ppm auftretende Signal des 1α -Protons (Halbwertsbreite 13 Hz) löst sich beim «Einfrieren» des Konformergemisches bei -59° in zwei Signale auf. Das axiale Proton der Konformation F erscheint bei $\delta = 4,06$ ppm mit einer Halbwertsbreite von 17 Hz, das äquatoriale Proton in Konformation G bei $\delta = 3,37$ ppm mit einer Halbwertsbreite von 6 Hz. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Signale geht hervor, dass **19** etwa zu 85% in Konformation F vorliegt. Die gefundenen NMR.-Werte sind in guter Übereinstimmung mit den von *Grob & Tam* [18] für die 1-Hydroxydecaline ermittelten Daten.

Ein weiterer Hinweis für die Zuordnung der Konfiguration der HO-Gruppe ist der deutliche Unterschied in der Veresterungsgeschwindigkeit der beiden Epimeren. Nach einer dünnschichtchromatographischen Abschätzung wird das Dinitrobenzoyl-Derivat **18** von **17** 2- bis 3mal so rasch gebildet wie dasjenige von **19**. Das ist verständlich, da in **19** die HO-Gruppe zum Teil in der langsamer reagierenden axialen Konformation vorliegt.

Das hydrierte Derivat des in der Synthese von **16** erhaltenen Allylkohols **6** war nach NMR.-, IR.-Spektrum und Analyse mit **17** identisch. Die HO-Gruppe ist somit in den Verbindungen **6**, **7**, **9**, **10**, **11**, **13**, **14** und **15** α -ständig und *trans* zur Methylgruppe angeordnet. Das IR.-Spektrum von **17** war ferner identisch mit dem von *Acklin* [19] beschriebenen Spektrum des (1*S*,9*R*)-1-Hydroxy-9-methyl-*cis*-decalins.

4. Konfiguration von 2-Brom-9-methyl-*cis*-decalin-1-on (2). – Für das Bromketon **2** kommen für jede der beiden möglichen Konfigurationen zwei Konformere in Frage, wie in Fig. 8 dargestellt. Im IR.-Spektrum von **2** ist die C=O-Schwingung im Vergleich zu **1** um 20 cm^{-1} nach 1720 cm^{-1} verschoben, im UV.-Spektrum

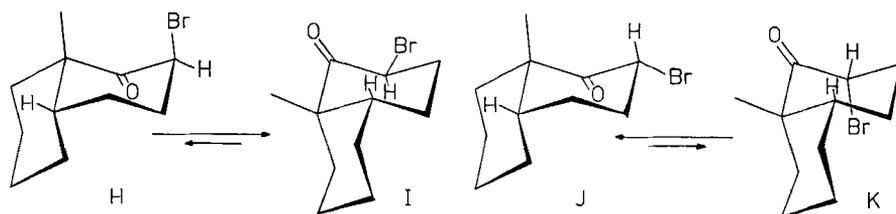


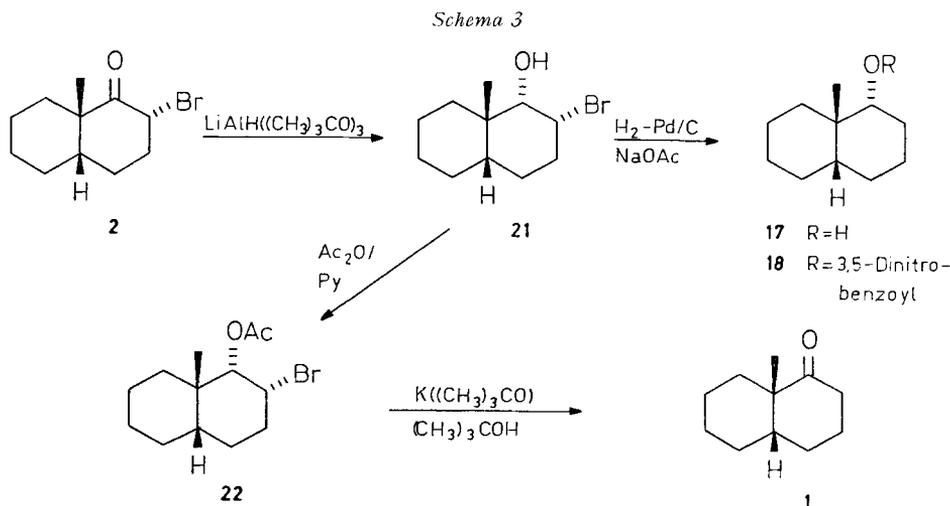
Fig. 8. Mögliche Konfigurationen und Konformationen von **2**

findet sich ein geringer bathochromer Effekt von 6 nm mit einer Intensitätssteigerung von $\Delta \log \epsilon = 0,13$. Das NMR.-Spektrum zeigt das Signal des C(2)-Protons als Multiplett bei $\delta = 5,01$ ppm (Halbwertsbreite: 20 Hz).

Diese Befunde deuten ebenso wie die Modellbetrachtungen darauf hin, dass das Bromatom äquatorial angeordnet ist, das C(2)-Proton axial. Es darf daher angenommen werden, dass **2** in den Möglichkeiten I oder J vorliegt. I und J unterscheiden sich durch die Stellung der Methylgruppe an C(9) in Bezug auf die Ketogruppe. In I ist die

Methylgruppe äquatorial, in J axial angeordnet. Nach *Bhacca & Williams* [20] werden zu Carbonylgruppen benachbarte Substituenten in benzolischer Lösung verschieden stark abgeschirmt, je nachdem, ob sie axial oder äquatorial angeordnet sind. Der Effekt wird durch einen von der Carbonylgruppe mit dem Lösungsmittel gebildeten π -Komplex erklärt. Im NMR.-Spektrum von **2** in CDCl_3 erscheint die Methylgruppe bei $\delta = 1,27$ ppm, das C(2)-Proton bei $\delta = 5,01$ ppm. Beide werden in Benzol verschoben, die Methylgruppe nach $\delta = 0,73$ ppm ($\Delta\delta = 0,54$ ppm) und das C(2)-Proton nach $\delta = 4,53$ ppm ($\Delta\delta = 0,48$ ppm), was stark auf das Vorliegen von Möglichkeit J hindeutet, wo Methylgruppe und C(2)-Proton axial angeordnet sind.

Eine weitere Stütze für die Zuordnung der α -Konfiguration für das Bromatom in **2** sehen wir in der im Schema 3 zusammengefassten Reaktionsfolge:



Es bedeutet: Ac = CH_3CO , Py = Pyridin

Das Bromketon **2** wurde mit Lithium-tri-*t*-butoxy-aluminiumhydrid zum Bromhydrin **21** reduziert, wobei an C(2) keine Epimerisierung erfolgt [21]. Aus dem Acetylderivat **22** von **21** erhielten wir durch Behandeln mit *K-t*-Butoxid in *t*-Butanol das Keton **1**, das in Form seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons isoliert und identifiziert wurde. Reduktive Eliminierung von Brom in **21** mit Pd in Gegenwart von Na-Acetat ergab das beschriebene 1α -Hydroxy-9-methyl-*cis*-decalin (**17**), womit die α -Konfiguration der HO- bzw. CH_3COO -Gruppe in **21** bzw. **22** bewiesen ist. Die Tatsache, dass aus **22** ausschliesslich **1** erhalten wurde, ist mit den Beobachtungen von *Bartlett* [22] und *Henbest* [23] über das Verhalten von *cis*-Halohydrinen gegenüber Alkali im Einklang. Demnach werden aus *cis*-Halohydrinen immer Ketone, aus *trans*-Halohydrinen Epoxide erhalten.

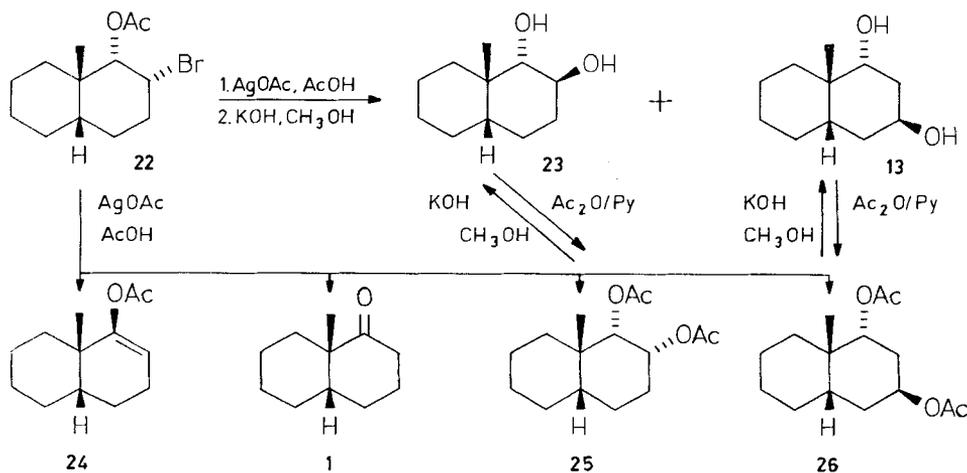
Einen weiteren Hinweis liefert das NMR.-Spektrum von **22**. Aus den Modellen geht hervor, dass von den beiden $1\alpha, 2\alpha$ -Konformeren dasjenige mit axialem Brom, von den beiden $1\alpha, 2\beta$ -Konformeren dasjenige mit äquatorialem Brom begünstigt ist. Im letzteren sollte wegen der antiperiplanaren Anordnung der Protonen an C(1) und

C(2) das C(1)-Proton im NMR.-Spektrum als Dublett mit $J_{1,2} \geq 10$ Hz auftreten. Gefunden wird jedoch ein Dublett bei $\delta = 4,87$ ppm mit $J = 3,5$ Hz, was für die $1\alpha, 2\alpha$ -Konfiguration spricht. Damit darf die Zuordnung der α -Konfiguration für das Bromatom in **22** und somit auch in **2** als bewiesen gelten.

Wir vermuteten ursprünglich, dass das Bromatom in **2** und **22** β -ständig, also *trans* zur HO- bzw. Acetoxy-Gruppe angeordnet sei. In diesem Fall wäre nach *Winstein & Buckles* [24] bei Substitutionsreaktionen an C(2) eine Nachbargruppenbeteiligung der Acetoxygruppe möglich. Wir behandelten deshalb das Bromhydrinacetat **22** einerseits mit Ag-Acetat in trockenem Eisessig, wobei das Bromatom unter Retention durch eine Acetoxygruppe ersetzt werden sollte, andererseits mit Ag-Acetat in feuchtem Eisessig, wobei durch Koordination des intermediären Acetoxoniumions mit Wasser eine Ringöffnung erfolgen sollte, deren Produkt das 1α -Acetoxy- 2α -hydroxy-decalinderivat wäre. In beiden Fällen fanden wir nach Hydrolyse der Reaktionsgemische mit methanolischem KOH dieselben Produkte. Als Hauptprodukt wurde das $1\alpha, 2\beta$ -Diol **23** neben wenig $1\alpha, 3\beta$ -Diol **13** erhalten. Das bei einer Nachbargruppenbeteiligung zu erwartende $1\alpha, 2\alpha$ -Diol **9** wurde nicht gefunden, was wiederum die Zuordnung der α -Konfiguration für das Brom an C(2) in **2** und **22** bestätigt.

Das unerwartete Auftreten des 1,3-Diols **13** veranlasste uns, die Reaktion genauer zu untersuchen. **22** wurde mit Ag-Acetat in trockenem Eisessig während 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Chromatographie des Reaktionsgemisches an Kieselgel lieferte vier Produkte, deren erstes neben zwei weiteren Substanzen nach IR.- und NMR.-Spektrum zur Hälfte aus dem Enolacetat **24** bestand. Ein Vergleichspräparat wurde aus **1** mit Isopropenylacetat hergestellt. Die C=O-Bande bei 1755 cm^{-1} , die C–O-Bande bei

Schema 4

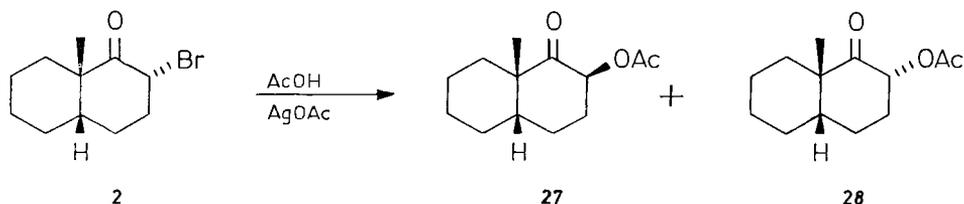


Es bedeutet: Ac = CH₃CO, Py = Pyridin

1207 cm^{-1} und eine weitere Bande bei 1100 cm^{-1} sind charakteristisch für Enolacetate [25]. Das zweite Produkt war mit Keton **1** identisch, das dritte war das Di-O-Acetyl-

derivat **25** von **23**, was durch Hydrolyse und Reacetylierung bestätigt wurde. Das vierte Produkt schliesslich war das Di-O-acetylderivat **26** von **13**, was ebenfalls durch Hydrolyse und Reacetylierung bewiesen wurde. Das Entstehen dieses Produkts ist noch unklar.

5. Synthese und Konfiguration der epimeren 2-Acetoxy-9-methyl-*cis*-decalin-1-one **27 und **28**.** – Behandeln von 2 α -Brom-9-methyl-*cis*-decalin-1-on (**2**) mit Eisessig in Gegenwart von Ag-Acetat lieferte die beiden Acetoxyketone **27** und **28**, die durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt werden konnten. Bei



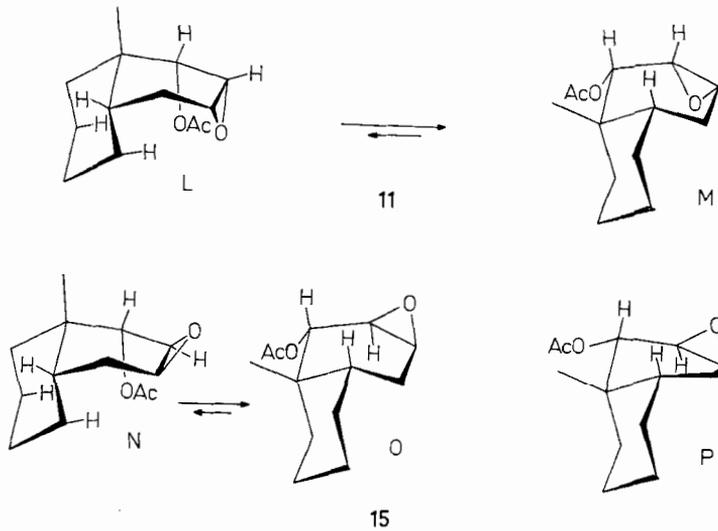
kurzen Reaktionszeiten überwog das Isomere mit β -ständiger Acetoxygruppe **27**, bei längeren das α -Isomere **28**. Verwendung von feuchtem Eisessig anstelle von trockenem beeinflusste die Reaktion nicht merklich, während bei Verwendung von Na-Acetat statt Ag-Acetat eine deutliche Verlangsamung eintrat. LiAlH₄-Reduktion von **28** führte ausschliesslich zum bereits früher erhaltenen 1 α ,2 α -Diol **9**, während aus **27** als Hauptprodukt das 1 α ,2 β -Diol **23** sowie in geringerer Menge das 1 β ,2 β -Diol **8** erhalten wurde. Die im Abschnitt 8 vorgenommene Zuordnung der Stereochemie der 1,2-Diole erlaubt die hier getroffene Festlegung der Konfiguration für die Acetoxyketone **27** und **28**.

Die Modelle zeigen, dass von den möglichen Konformeren von **27** und **28** die beiden begünstigt sind, in denen die Acetoxygruppe äquatorial angeordnet ist (vgl. Fig. 8, die Verhältnisse liegen analog). In beiden Fällen ist bei der LiAlH₄-Reduktion der Angriff des Reagens von der β -Seite her begünstigt, was mit den gefundenen Resultaten übereinstimmt⁶⁾.

Die NMR.-Spektren sind mit den getroffenen Zuordnungen im Einklang, ebenfalls mit den konformationsanalytischen Betrachtungen. Bei **27** fanden wir für die Methylgruppe $\Delta\delta_{\text{CDCl}_3-\text{C}_6\text{H}_6} = 0,06$ ppm, bei **28** 0,35 ppm, was zeigt, dass die Methylgruppe in **27** äquatorial, in **28** axial angeordnet ist.

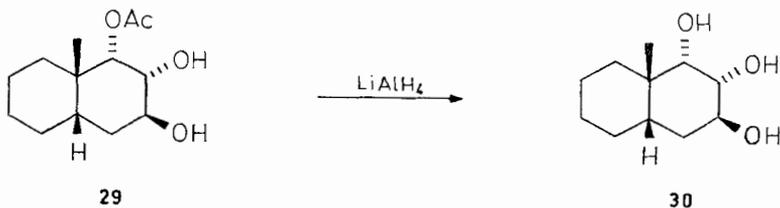
6. Konfiguration der Epoxyalkohole **10 und **14** und ihrer Acetyl-derivate **11** und **15**.** – Die Zuordnung der Konfiguration wurde hier auf Grund der Bildungsweise der Epoxide und der NMR.-Spektren der Epoxyacetate **11** bzw. **15** getroffen, deren mögliche Konformationen in Fig. 9 dargestellt sind.

⁶⁾ Wir sind uns bewusst, dass man eigentlich die Energien der Übergangszustände vergleichen müsste, da nach dem Curtin-Hammettschen Prinzip [26] das Verhältnis der Reaktionsprodukte nicht notwendigerweise die Populationen der Konformeren des Grundzustandes widerspiegelt. Wenn wir hier trotzdem den Grundzustand betrachten, so beruht dies auf der Annahme, dass dieser im vorliegenden Fall nahe beim Übergangszustand liegt. Vergleiche dazu die Arbeiten von Chérest & Felkin [27] über den sterischen Verlauf von Reaktionen zwischen Carbonylverbindungen und nukleophilen Reagenzien.

Fig. 9. Konformation von **11** und **15**

Im NMR.-Spektrum von **15** erscheint das 1β -Proton bei $\delta = 4,86$ ppm als Singulett, dasjenige von **11** bei $\delta = 4,96$ ppm als Dublett ($J_{1,2} = 2$ Hz). Nach der Karplus-Gleichung [28] sollte der Diederwinkel zwischen den Protonen an C(1) und C(2) bei **15** recht genau 90° betragen, bei **11** davon verschieden sein. Die gefundenen Kopplungen von 2 bzw. 0 Hz schliessen die Konformationen M und N somit aus. Konformation L für **11** ist mit der gefundenen Kopplung vereinbar. In Konformation O für **15** und eher noch in der leicht verdrehten Konformation P liegt der Diederwinkel bei 90° . Damit ordnen wir **11** die Struktur des α -Epoxids, **15** die des β -Epoxids zu, was sich auch auf die jeweiligen Epoxyalkohole **10** bzw. **14** bezieht. Die Epoxydation des Allylalkohols **6** lieferte die isomeren Epoxide im Verhältnis 1:1, während bei der Epoxydation von **7** 90% β - und nur 10% α -Epoxid entstanden. Das ist verständlich, wenn man berücksichtigt, dass die voluminöse Acetylgruppe die Molekel gegen Angriffe von der α -Seite her schützt, während sich beim Allylalkohol **6** dieser sterische Effekt und der durch eine H-Brücke zum Reagens bedingte «*cis*»-dirigierende Effekt [29] [30] überlagern.

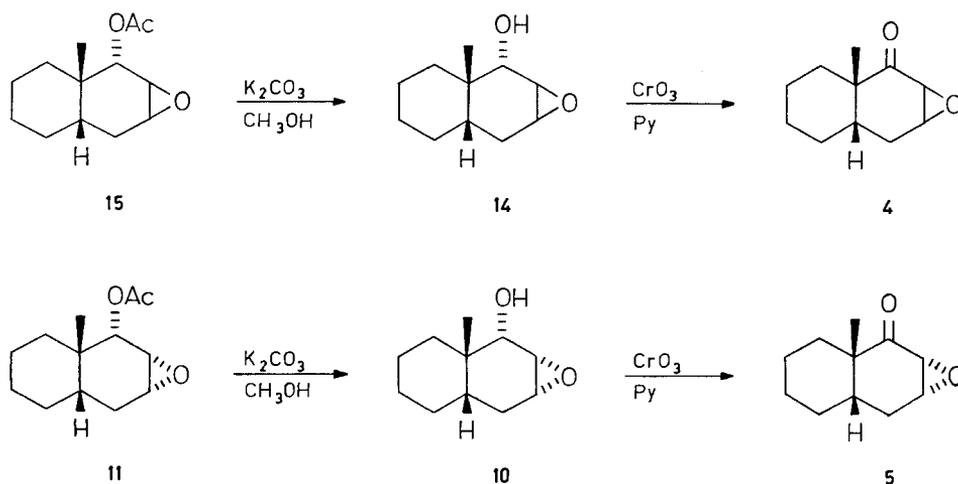
Bei der chromatographischen Trennung von **11** und **15** an Kieselgel entstanden drei Artefakte, bei denen es sich nach Analysenwerten und IR.-Spektren um Monoacetoxy-dihydroxy-Derivate des 9-Methyl-*cis*-decalins handelt, wobei sich die Substituenten in 1- bzw. 2- und 3-Stellung befinden. Nur eines der drei Produkte, das in grösserer Menge anfallende **29**, wurde näher untersucht. Die Verbindung bildet kein



Acetonid. Mit LiAlH_4 lässt sich aus ihr das Triol **30** erhalten, von dem ein Acetonid hergestellt werden konnte. Damit ist die Annahme gerechtfertigt, dass die beiden HO-Gruppen in 1- und 2-Stellung zueinander *cis*-ständig, diejenigen in 2- und 3-Stellung *trans*-ständig angeordnet sind. Der Verbindung kommt somit die Struktur des 1α -Acetoxy- $2\alpha,3\beta$ -dihydroxy-9-methyl-*cis*-decalins (**29**) zu.

7. Herstellung der Epoxyketone 4 und 5. – Da wir bei der Reaktion von **3** mit H_2O_2 ebenso wie mit N-Bromacetamid und N-Bromsuccinimid nur Gemische der Epoxyketone **4** und **5** erhielten, verwendeten wir zur Herstellung der reinen Isomeren einen indirekten Weg (s. Schema 5) über die Epoxyacetate **11** und **15**, deren Stereo-

Schema 5



Es bedeutet: Ac = CH_3CO , Py = Pyridin

chemie geklärt war. Selektive Hydrolyse der Acetoxygruppe mit 0,5proz. K_2CO_3 -Lösung in Methanol/Wasser (3 bis 10 Std. bei 22°) führte zu den Epoxyalkoholen **10** bzw. **14**, aus denen durch Oxydation mit CrO_3 in Pyridin in 60proz. Ausbeute reines $2\beta,3\beta$ -Epoxy-9-methyl-*cis*-decalin-1-on (**4**) und das $2\alpha,3\alpha$ -Epoxyd **5** erhalten wurden.

Die NMR.-Spektren von **4** und **5** sind mit der Struktur von 2,3-Epoxyketonen im Einklang, erlauben jedoch keine Aussagen über die Konfiguration der Epoxidringe. Bei **4** erscheint das Signal der Methylgruppe bei $\delta = 1,20$ ppm, bei **5** bei 1,06 ppm. In beiden Verbindungen tritt das Signal des C(2)-Protons bei $\delta = 3,16$ ppm als Dublett ($J_{2,3} = 4$ Hz), das Signal des C(3)-Protons bei $\delta = 3,5$ ppm als Multipllett auf.

Es ist schwierig, aufgrund der Modelle der möglichen Konformeren von **4** und **5** (vgl. Fig. 10) zu entscheiden, welche Konformationen günstiger sind.

Bei **5** besteht in Konformation S eine starke sterische Wechselwirkung zwischen den C(5)-Protonen und dem Epoxid-Sauerstoff, weshalb wir dem Konformeren T den Vorzug geben. Bei **4** kann keine Entscheidung getroffen werden.

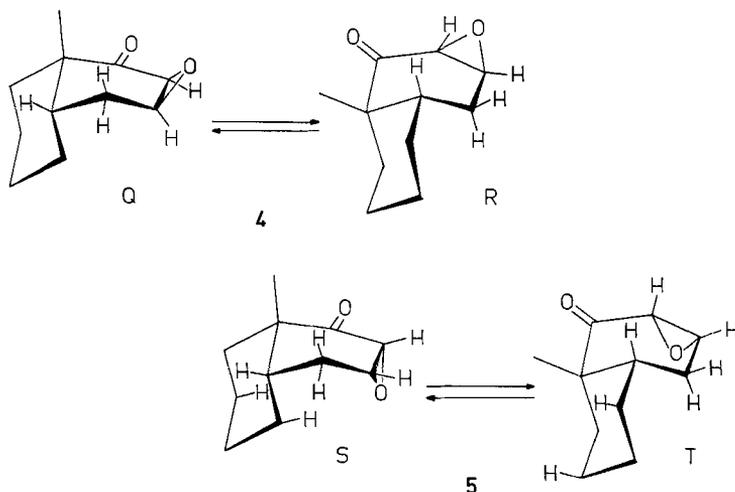


Fig. 10. Konformationen von 4 und 5

8. Die Stereochemie der 1,2- und der 1,3-Diole. – Die 1,2-Stellung der HO-Gruppen in den bei der LiAlH_4 -Reduktion der Epoxyacetate **11** bzw. **15** und der Epoxyketone **4** bzw. **5** entstandenen Diolen **8**, **9** und **23** liess sich durch Bestimmung des Umsatzes mit Perjodsäure oder den Benzidin-Perjodat-Test nach Movery [31] beweisen. Beide Reaktionen fielen positiv aus, während die 1,3-Diole **12** und **13** nicht reagierten. Die Stereochemie der Diole lässt sich aus ihrer Herstellung ableiten. **11** lieferte bei der LiAlH_4 -Reduktion das Diol **9**, dem somit die $1\alpha, 2\alpha$ -Konfiguration zukommt. Dasselbe Diol wurde auch aus dem Acetoxyketon **28** erhalten, was die dort getroffene Zuordnung der 2α -Konfiguration für die Acetoxygruppe bestätigt. Das isomere Acetoxyketon **27** ist also das 2β -Epimere. Den daraus hergestellten Diolen **8** und **23** kommt infolgedessen ebenfalls die 2β -Konfiguration zu. In Analogie zu anderen Fällen bei LiAlH_4 -Reduktionen dürfte das durch Angriff des Reagens auf der β -Seite entstandene Hauptprodukt **23** in 1-Stellung α -Konfiguration, das Nebenprodukt **8** β -Konfiguration aufweisen. Epoxyacetat **15** lieferte das Diol **13**, womit dessen $1\alpha, 3\beta$ -Konfiguration bewiesen ist. Das aus **15** hergestellte Epoxyketon **4** ergab mit LiAlH_4 die drei Diole **8**, **12** und **23**, denen damit in 2- bzw. 3-Stellung β -Konfiguration zukommt. Diese Zuordnung ist, wie oben gezeigt, für **8** und **23** korrekt. **12** kann sich also von **13** nur durch Epimerie an C(1) unterscheiden und besitzt deshalb die $1\beta, 3\beta$ -Konfiguration.

Die Richtigkeit dieser Zuordnung wird durch die IR.-Spektren der Diole bestätigt. Bei **12** treten zwei konzentrationsunabhängige Banden bei 3598 cm^{-1} und 3498 cm^{-1} auf, die auf eine intramolekulare H-Brücke zurückzuführen sind, wobei die beiden HO-Gruppen in 1,3-Stellung *cis*-diaxial angeordnet sind. Erwartungsgemäss zeigt Diol **13** nur eine HO-Bande bei 3610 cm^{-1} . Die *trans*-ständigen HO-Gruppen können nicht miteinander assoziieren. Bei den 1,2-Diolen **9** bzw. **23** treten jeweils zwei HO-Banden auf; beim *cis*-Diol **9** betrug der Frequenzabstand 50 cm^{-1} , beim *trans*-Diol **23** 40 cm^{-1} . Nach Kuhn [32] ist dieser Abstand bei *cis*-Diolen allgemein grösser als bei *trans*-Diolen. Er ist ferner umgekehrt proportional zur Länge der H-Brücke, was da-

mit zusammenhängt, dass die Energie, die zur Ausbildung der H-Brücke für die Verdrillung des 6-Ringes im Fall der *cis*-Anordnung (der Ring wird planarer) benötigt wird, geringer ist als im Fall der *trans*-Anordnung, wo der Ring stärker gefaltet wird. Damit lassen sich für die 1,2-Diole **9** und **23** die in Fig. 11 dargestellten Konformationen postulieren.



Fig. 11. Konformation von **9** und **23**

Aus der Beobachtung, dass bei der LiAlH_4 -Reduktion der Epoxyacetate **11** und **15** jeweils nur ein einziges Diol gebildet wird, schliessen wir⁶⁾, dass sowohl bei **11** wie bei **15** nur eines der möglichen Konformeren vorliegt, wobei es sich jeweils um dasjenige mit äquatorialer Anordnung der Acetoxygruppe handelt. In Übereinstimmung mit der *Fürst-Plattner*-Regel [33] entstanden daraus durch *trans*-diaxiale Ringöffnung die Produkte mit axialen HO-Gruppen.

Wir danken Herrn Dr. M. Binder für seine grosse Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert (Fehler $\pm 2^\circ$). Substanzproben für Mikroanalysen und Spektren wurden mindestens 6 Std. bei $25^\circ/0,01$ Torr getrocknet oder frisch destilliert. Die Analysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie (*E. Thommen*) ausgeführt. UV.-Spektren (*Beckman*-Spektrophotometer, DK 2), IR.-Spektren (*Perkin-Elmer*-Gitterspektrometer 125 bzw. P.E.-Infracord 137) und 60 MHz-NMR.-Spektren (*Varian* A-60) wurden im Spektrollaboratorium des Instituts für Organische Chemie (*K. Aegerter*) aufgenommen. Zur Säulenchromatographie (SC.) diente «Kieselgel 0,05–0,2 mm» der Fa. *E. Merck AG*, Darmstadt, zur Dünnschichtchromatographie (DC.) «Kieselgel G» (*E. Merck*). Zur Sichtbarmachung der Substanzen im DC. wurden J_2 -Dämpfe oder $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Äthanol}$ 1:1 (Erwärmen auf 120°) verwendet. Gaschromatogramme (GC.) wurden auf einem Hy-Fi-600-B-Gerät (Fa. *Wilkins*, Instrument & Research Inc.) oder einem F & M-700-Gerät (Fa. *Hewlett-Packard*) an 5proz. oder 10proz. SE-30 auf Chromosorb W (80/100 mesh), 10% SE-52 auf Chromosorb W (100/120 mesh) und 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb W (100/120 mesh) durchgeführt.

1. Synthese von 9-Methyl-*cis*-decalin-1,3-dion (**16**).

1.1.1. *2 α -Brom-9-methyl-*cis*-decalin-1-on (2) aus 9-Methyl-*cis*-decalin-1-on (1).* Eine Lösung von 500 mg **1** und 0,05 ml 33proz. HBr in Eisessig in 18 ml Eisessig wurde bei 25° unter Rühren während 90 Min. mit 3,3 ml 1 M Br_2 -Lösung in Eisessig versetzt. Das noch freies Br_2 enthaltende Reaktionsgemisch wurde weitere 90 Min. gerührt und dann bei 25° 14 Std. stengelassen. Verdünnen mit H_2O , Extraktion mit Äther, Waschen des Äthers mit 10proz. KHCO_3 -Lösung und H_2O lieferte nach Trocknen über MgSO_4 und Abdampfen des Lösungsmittels rohes **2** (720 mg), welches aus Äthanol in Plättchen (Smp. $97\text{--}99^\circ$) kristallisierte. UV.-Spektrum (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 288$ nm, $\log \epsilon = 1,7$. IR.-Spektrum (CH_2Cl_2): u.a. Banden bei 1720, 1445, 1298 und 933 cm^{-1} . (KBr): u.a. Banden bei 1708, 1444, 1304, 1200, 942, 760 und 711 cm^{-1} . NMR.-Spektrum (CDCl_3): u.a. Signale bei 1,27 (s, 3H, C(9)- CH_3) und 5,01 (m, 1H, C(2)). Halbwertsbreite 20 Hz) ppm. (C_6H_6): 0,73 (s, 3H, C(9)- CH_3) und 4,53 (m, 1H, C(2)), Halbwertsbreite 20 Hz) ppm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{BrO}$ (245,2) Ber. C 53,89 H 6,99% Gef. C 54,13 H 7,18%

1.1.2. *9-Methyl-cis- Δ^2 -octalin-1-on (3) aus 2*. In ein siedendes Gemisch von 3,44 g CaCO_3 in 45 ml Dimethylacetamid (unter N_2) wurden unter Rühren 4,2 g **2** während 5 Min. portionenweise eingetragen. Das Gemisch wurde weitere 45 Min. unter Rückfluss erhitzt, nach dem Abkühlen mit 2N HCl-Lösung bis zur Auflösung des CaCO_3 versetzt und mit Äther extrahiert. Aus der neutral gewaschenen, über MgSO_4 getrockneten Ätherphase resultierten 2,6 g campferartig riechendes flüssiges **3**, welches nach 2maliger Destillation (113–115°/18 Torr) nach GC. noch ca. 5% Verunreinigung enthielt, die durch Chromatographie an Kieselgel entfernt werden konnte. Das reine **3** zeigte einen Sdp. von 119–120°/17 Torr. $n_D^{25} = 1,5065$. UV.-Spektrum (Cyclohexan): Maxima bei 222 nm ($\log \epsilon = 3,90$) und 346 nm ($\log \epsilon = 1,80$). IR.-Spektrum (CH_2Cl_2): u.a. Banden bei 3035, 1670, 1605, 1390, 1122 und 832 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ (164,2) Ber. C 80,44 H 9,83% Gef. C 80,43 H 9,93%

2,4-Dinitrophenylhydrazon von 3 (aus Äthanol) Smp. 131–133°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$ (344,4) Ber. C 59,29 H 5,85% Gef. C 59,21 H 6,05%

1.1.3. *2 β ,3 β -Epoxy- und 2 α ,3 α -Epoxy-9-methyl-cis-decalin-1-on (4) und (5) aus 3*. Zu einer gekühlten Lösung von 500 mg **3** in 50 ml Dioxan wurden unter Rühren während 45 Min. gleichzeitig 10 ml 30proz. H_2O_2 und 25 ml 1N NaOH-Lösung getropft. Das Gemisch wurde bei 23° weitere 90 Min. gerührt, mit 50 ml H_2O versetzt und mit Äther extrahiert. Der ätherische Extrakt wurde mit H_2O peroxidfrei gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und der Äther abgedampft. Das Rohprodukt (470 mg) war nach Destillation im Kugelrohr (78°/12 Torr) DC.-einheitlich und konnte weder durch SC. an Kieselgel oder Aluminiumoxid noch durch GC. getrennt werden. Nach NMR.-Spektrum (vgl. S. 2497) **4** und **5** im Verhältnis 9:1.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (180,2) Ber. C 73,30 H 8,95% Gef. C 73,15 H 9,02%

1.1.4. *1 β ,2 β -; 1 α ,2 α -; 1 β ,3 β - und 1 α ,3 β -Dihydroxy-9-methyl-cis-decalin **8**, **9**, **12** und **13** aus **4** und **5***. Zu einer Suspension von 140 mg LiAlH_4 in 20 ml abs. Äther wurde bei 22° während 20 Min. unter Rühren eine Lösung von 200 mg des in 1.1.3. erhaltenen Gemischs von **4** und **5** getropft. Nach 3 Std. Kochen unter Rückfluss wurde das überschüssige Reagens mit H_2O -gesättigtem Äther, dann mit 2N H_2SO_4 zerstört. Die Ätherphase wurde abgetrennt und die wässrige Phase 3mal mit Äther extrahiert. Aus den vereinigten, neutralgewaschenen ätherischen Phasen wurden 200 mg Rohprodukt gewonnen, die aus Äther umkristallisiert 90 mg rohes kristallines **13** und aus Aceton/Äther Prismen vom Smp. 131–133° ergaben. IR.-Spektrum (CH_2Cl_2): u.a. Banden bei 3610, 1046, 1038, 1020 und 1001 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (184,3) Ber. C 71,69 H 10,94% Gef. C 71,93 H 11,11%

Die Mutterlauge von **13** (280 mg, aus mehreren Ansätzen) wurden an 270 g Kieselgel (Frakt.-Grösse 25 ml) mit Benzol/Aceton chromatographiert. Die Frakt. Nr. 34–40 (Benzol/Aceton 4:1) ergaben 76,7 mg **9**, Nr. 49–59 (Benzol/Aceton 4:1) 7,0 mg kristallines **8**, Nr. 72–77 (Benzol/Aceton 3:2) 30 mg kristallines **12** und Nr. 80–95 (Benzol/Aceton 3:2) 100 mg **13**. Die Zwischenfraktionen enthielten jeweils Gemische.

9 kristallisierte aus Petroläther/Äther in Prismen (Smp. 68–71°). IR.-Spektrum (CCl_4): u.a. Banden bei 3630, 3580, 3440, 1465, 1443, 1060, 1045, 1028, 1017, 1006 und 916 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (184,3) Ber. C 71,69 H 10,94% Gef. C 71,96 H 11,05%

8 wurde aus Petroläther/Äther mikrokristallin (Smp. 88–92°) erhalten. IR.-Spektrum (CCl_4): u.a. Banden bei 3570, 1440, 1052 und 1022 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (184,146). MS.: M^+ bei m/e 184,147.

12 kristallisierte aus Äther in Plättchen (Smp. 118–120°). IR.-Spektrum (CH_2Cl_2): u.a. Banden bei 3598, 3498, 1057, 1018 und 957 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (184,3) Ber. C 71,69 H 10,94% Gef. C 71,89 H 11,04%

1.1.5. *9-Methyl-cis-decalin-1,3-dion (16) aus 13*. Eine Lösung von 50 mg **13** in 10 ml Aceton wurde mit 0,2 ml CrO_3 -Lösung (26,7 g CrO_3 , 23 ml konz. H_2SO_4 , H_2O ad 100 ml) unter Rühren bei 10° versetzt. Nach weiteren 15 Min. Rühren wurde mit 15 ml H_2O verdünnt, das Aceton mit N_2 bei 22° abgeblasen und das Oxydationsprodukt **16** mit Äther extrahiert. Das Produkt (43 mg) kristallisierte aus Aceton/Äther in Nadeln (Smp. 152–154°). IR.-Spektrum (Nujol): u.a. Banden bei 2760, 2480, 1604, 1590, 1518, 1210 und 1194 cm^{-1} (vgl. Fig. 1). (CH_2Cl_2): u.a. Banden bei 1723,

1700, 1628 und 1373 cm^{-1} (vgl. Fig. 2). UV.-Spektrum, vgl. Fig. 3. 100 MHz-NMR.-Spektrum, vgl. Fig. 4, 5.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (180,25) Ber. C 73,30 H 8,95% Gef. C 73,51 H 9,04%

In analoger Weise wurde **16** aus **12** erhalten.

1.2.1.1. *1 α -Hydroxy-9-methyl-cis- Δ^2 -octalin (6) aus 3.* Eine Lösung von 200 mg **3** in 10 ml abs. Äther wurde während 45 Min. tropfenweise zu einer gerührten siedenden Suspension von 70 mg LiAlH_4 in 5 ml abs. Äther gegeben. Nach 90 Min. Kochen unter Rückfluss wurde das überschüssige Reagens mit Äther/ H_2O 9:1 und mit 2N H_2SO_4 zerstört. Extraktion des Produkts mit Äther lieferte öliges **6** (208 mg), das aus Petroläther in Nadeln vom Smp. 58–64° kristallisierte. IR.-Spektrum (CCl_4): u. a. Banden bei 3610, 3025, 1660, 1043 und 1009 cm^{-1} . NMR.-Spektrum (CDCl_3): u. a. Signale bei 1,13 (s, 3H, C(9)- CH_3); 3,93 (d, 1H, C(1), $J_{1,2} \approx 3$ Hz); 5,62 (2H, C(2) und C(3)) ppm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (166,3) Ber. C 79,46 H 10,92% Gef. C 79,25 H 11,08%

1.2.1.2. *9-Methyl-cis- Δ^2 -octalin-7-on (3) aus 6.* Eine Lösung von 3 mg **6** in 1 ml Aceton wurde bei 10° mit 2 Tropfen CrO_3 -Lösung (vgl. 1.1.5) versetzt. Das mit Äther extrahierte Produkt war nach DC. und GC. mit **3** identisch.

1.2.1.3. *1 α -Hydroxy-9-methyl-cis-decalin (17) aus 6.* 60 mg **6** wurden in 5 ml Eisessig über 30 mg $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 24° und 720 Torr hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und das Produkt mit Äther extrahiert. Destillation des rohen **17** (60 mg) bei 60°/15 Torr im Molekularkolben lieferte 50 mg reines **17**, das in Drusen kristallisierte (Smp. 40–42°). IR.-Spektrum (CCl_4): u. a. Banden bei 3620, 1462, 1440, 1078, 1048, 1025 und 997 cm^{-1} . (KBr): 3420, 1461, 1440, 1077, 1046, 1027 und 998 cm^{-1} . NMR.-Spektrum (CDCl_3): u. a. Signale bei 3,28 (m, 1H, C(1)- βH , Halbwertsbreite 17 Hz, verschiebt sich bei Abkühlung auf –59° nach 3,32) ppm.

1.2.2. *2 α ,3 α -Epoxy-1 α -hydroxy-9-methyl-cis-decalin (10) aus 6.* Eine Lösung von 50 mg **6** in 1 ml CHCl_3 wurde mit 2,5 ml einer 0,16M Lösung von Perbenzoesäure in Chloroform versetzt und unter Lichtausschluss 30 Std. bei 0° stehengelassen. Die Lösung wurde dann mit 10proz. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, mit 10proz. Na_2CO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wurde bei 100°/12 Torr destilliert und lieferte 50 mg farbloses Öl, das nach GC., neben 5% Edukt **6**, 45% **10** und 45% **14**, ferner 5% einer unbekanntenen Verunreinigung enthielt. **10** wurde durch präparative GC. rein erhalten und kristallisierte aus Petroläther (Smp. 55–59°). IR.-Spektrum (KBr): u. a. Banden bei 2980, 1041, 847 und 718 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (182,3) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 71,97 H 9,98%

14 konnte auf diesem Weg nicht rein erhalten werden.

1.2.3.1. *1 α -Acetoxy-2 α ,3 α -epoxy- und 1 α -Acetoxy-2 β ,3 β -epoxy-9-methyl-cis-decalin (11) und (15) aus 10 und 14.* Eine Lösung von 600 mg rohem Epoxydationsgemisch (vgl. 4)) von **6** in 5 ml abs. Pyridin und 3 ml Acetanhydrid wurde 24 Std. bei 20° stehengelassen. Abdampfen der Lösungsmittel mit Benzol im Vakuum lieferte 660 mg öliges Rohprodukt, welches an 500 g Kieselgel (Benzol/Äther 95:5) chromatographiert wurde. Aus den Frakt. Nr. 35–41 (je 50 ml) wurden 162 mg **11** erhalten, das aus Petroläther in Prismen vom Smp. 69–71° kristallisierte. IR.-Spektrum (KBr): u. a. Banden bei 3008, 2995, 1725, 1370, 1240, 1022 und 845 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (224,3) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,66 H 8,91%

Die Frakt. Nr. 43–50 lieferten 122 mg **15**, das aus Petroläther/Äther in Nadeln (Smp. 72–74°) kristallisierte. IR.-Spektrum (KBr): u. a. Banden bei 2998, 1728, 1232, 1028 und 814 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (224,3) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,90 H 9,15%

Das auf der Säule verbliebene polare Material wurde mit Methanol eluiert (250 mg).

1.2.3.2. *1 α -Acetoxy-2 α ,3 β -dihydroxy-9-methyl-cis-decalin (29).* Chromatographie des bei 1.2.3.1. erwähnten polaren Rückstandes (250 mg) an 130 g Kieselgel (Benzol/Aceton 2:1) lieferte aus den Frakt. Nr. 20–27 (je 20 ml) 146 mg **29**, welches aus Aceton/Äther in verfilzten Nadeln (Smp. 145–152°) kristallisierte. IR.-Spektrum (CH_2Cl_2): u. a. Banden bei 3593, 1725, 1370, 1235, 1063 und 1022 cm^{-1} . NMR.-Spektrum ($(\text{D}_3\text{C})_2\text{SO}$): u. a. Signale bei 0,93 (s, 3H, C(9)- CH_3); 2,02 (s, 3H, C(1)-Acetyl); 3,68 (2H, C(2) und C(3)); ~4,68 (2H, C(2)- und C(3)-OH, tauscht mit D_2O aus) und 4,72 (d, 1H, C(1), $J_{1,2} = 3$ Hz) ppm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (242,3) Ber. C 64,44 H 9,15% Gef. C 64,57 H 9,15%

1.2.3.3. *1 α , 2 α , 3 β -Trihydroxy-9-methyl-cis-decalin (30) aus 29*. Eine Lösung von 40 mg **29** in 5 ml abs. Tetrahydrofuran wurde während 20 Min. zu einer Suspension von 50 mg LiAlH₄ in 5 ml abs. Tetrahydrofuran unter Rühren zugetropft. Das Gemisch wurde 3 Std. unter Rückfluss gekocht, das überschüssige Reagens unter Kühlung mit 2N H₂SO₄ zersetzt und das Produkt mit Chloroform/Äthanol 3:2 extrahiert. Es resultierten 32 mg amorphes **30**, das aus Aceton/Äther in Plättchen (Doppel-Smp. 85–88° und 107–109°) kristallisierte. IR.-Spektrum (KBr): u.a. Banden bei 3440, 3340, 1425, 1145, 1071, 1060, 878 und 706 cm⁻¹.

C₁₁H₂₀O₃ (200,3) Ber. C 65,97 H 10,07% Gef. C 65,26 H 10,11%

1.2.4.1. *1 α -Acetoxy-9-methyl-cis- Δ^2 -octalin (7) aus 6*. Eine Lösung von 100 mg **6** in 1,5 ml abs. Pyridin und 1,2 ml Ac₂O wurde 18 Std. bei 22° stehengelassen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit 2N HCl und Wasser gewaschen. Destillation des Rohprodukts bei 85–90°/12 Torr im Kugelrohr lieferte DC.- und GC.-einheitliches **7**. IR.-Spektrum (CCl₄): u.a. Banden bei 3032, 1730, 1662, 1365, 1235 und 1012 cm⁻¹. NMR.-Spektrum (CDCl₃): u.a. Signale bei 0,83 (s, 3H, C(9)-CH₃); 1,68 (s, 3H, C(1)-Acetyl); 5,1 (m, 1H, C(4) β -H); 5,4 (m, 1H, C(2)) und 5,7 (m, 1H, C(3)) ppm.

C₁₃H₂₀O₂ (208,3) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,70 H 9,67%

1.2.4.2. *1 α , -Acetoxy-2 α , 3 α -epoxy- und 1 α -Acetoxy-2 β , 3 β -epoxy-9-methyl-cis-decalin (11) und (15) aus 7*. Eine Lösung von 83 mg **7** in 3,5 ml CHCl₃ wurde mit 3,3 ml einer 0,16M-Lösung von Perbenzoesäure in Chloroform versetzt, 26 Std. bei 0° und 22 Std. bei 20° stehengelassen und wie bei 1.2.2. beschrieben aufgearbeitet. Das Produkt enthielt nach GC. neben 40% Edukt **7** nur **11** und **15** im Verhältnis 1:9. **11** und **15** konnten hier durch präparative GC. rein erhalten werden und waren mit den bei 1.2.3.1. beschriebenen Substanzen identisch.

1.2.5. *1 α , 3 β -Dihydroxy-9-methyl-cis-decalin (13) aus 15*. Eine Lösung von 57 mg **15** in 3 ml abs. Äther wurde während 10 Min. zu einer Suspension von 35 mg LiAlH₄ in 3 ml abs. Äther getropft. Das Gemisch wurde 3 Std. unter Rückfluss gekocht und wie oben beschrieben aufgearbeitet. **13** kristallisierte in Stäbchen aus Aceton/Äther (Smp. 123–132°) und war mit dem bei 1.1.4. erhaltenen Produkt identisch.

2. Synthese von 1 α -Hydroxy- und 1 β -Hydroxy-9-methyl-cis-decalin (17) und (19).

2.1.1. *Reduktion von 9-Methyl-cis-decalin-1-on (1) mit LiAlH₄*. Eine Lösung von 85 mg **1** in 5 ml abs. Äther wurde während 15 Min. zu einer siedenden Suspension von 30 mg LiAlH₄ in 4 ml abs. Äther zugetropft. Das Gemisch wurde 3 Std. unter Rückfluss gekocht und wie beschrieben aufgearbeitet. Das Rohprodukt (88 mg) wurde durch Destillation im Molekularkolben (80°/15 Torr) gereinigt und direkt mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid umgesetzt.

2.1.2. *Reduktion von 1 mit H₂/Pt*. Eine Lösung von 100 mg **1** in 10 ml Eisessig wurde über 50 mg PtO₂ · H₂O bei 24°/720 Torr hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels ergaben sich 77 mg Gemisch von **17** und **19**.

2.1.3. *Reduktion von 1 mit Na/Äthanol*. Eine siedende Lösung von 193 mg **1** in 6 ml abs. Äthanol wurde während 90 Min. mit 400 mg Na in kleinen Portionen versetzt. Nach weiteren 30 Min. Kochen unter Rückfluss wurde mit Wasser versetzt und eingedampft. Extraktion der alkalischen wässrigen Phase mit Metylenchlorid lieferte 160 mg rohes Gemisch von **17** und **19**.

2.2. *1 α - und 1 β -(3,5-Dinitrobenzoyl)-9-methyl-cis-decalin (18) und (20) aus 17 und 19*. Eine Lösung von 84 mg des in 2.1.1. erhaltenen Gemischs von **17** und **19** in 3 ml abs. Pyridin wurde mit 150 mg 3,5-Dinitrobenzoylchlorid versetzt und 3 Std. auf 80° erwärmt (mit den bei 2.1.2. und 2.1.3. erhaltenen Gemischen wurde analog verfahren). Der Rückstand wurde nach Abdampfen des Pyridins mit Äther aufgenommen und mit 2N HCl, 5proz. KHCO₃-Lösung und ges. Na₂SO₄-Lösung gewaschen. Man erhielt 169 mg eines Gemisches von **18** und **20**, das an 150 g Kieselgel mit Petroläther/Benzol 1:1 chromatographiert wurde. Aus den Frakt. Nr. 34–37 (je 12 ml) wurden 3,1 mg **20** gewonnen, das aus Äther in Plättchen vom Smp. 137–140° kristallisierte.

C₁₈H₂₂N₂O₆ (362,4) Ber. C 59,66 H 6,12% Gef. C 59,89 H 6,32%

Die Frakt. Nr. 40–57 lieferten 133 mg **18**; aus Äther Nadeln vom Smp. 122–124°.

C₁₈H₂₂N₂O₆ (362,4) Ber. C 59,66 H 6,12% Gef. C 59,46 H 6,31%

Zum Verhältnis der Epimeren **18** und **20** resp. **17** und **19** vgl. Tab. 3.

2.3. *1 α -Hydroxy-9-methyl-cis-decalin (17) aus 18*. Eine Lösung von 70 mg **18** in 3 ml abs. Dioxan wurde bei 60° unter Rühren mit 0,5 ml 1N methanolischem KOH versetzt, wobei sofort eine Fällung auftrat. Das Gemisch wurde 10 Min. bei 60° gehalten, dann mit 2N HCl auf pH 1 gestellt und mit Äther extrahiert. Es wurden 27 mg rohes **17** gewonnen und daraus, nach Chromatographie an 25 g Kieselgel mit Benzol/Äther 9:1, 16,8 mg reines amorphes **17** (Smp. 37–41°). Das Produkt war mit dem bei 1.2.1.3. erhaltenen identisch.

2.4. *1 β -Hydroxy-9-methyl-cis-decalin (19) aus 20*. 110 mg **20** wurden wie bei 2.3. beschrieben hydrolysiert. Das DC.-einheitliche Produkt **19** (44 mg) kristallisierte nach Destillation im Molekular Kolben bei 60°/16 Torr aus der Schmelze in Prismen (Smp. 37–41°). IR.-Spektrum (CCl₄): u.a. Banden bei 3620, 1461, 1444, 1046, 1005 und 922 cm⁻¹; (KBr) 3410, 1465, 1446, 1047, 1010 und 924 cm⁻¹. NMR.-Spektrum (CDCl₃): u.a. Signale bei 0,95 (s, 3H, C(9)-CH₃); 3,88 (m, 1H, C(1)); bei –59°: 4,06 und 3,37) ppm.

3.1. *2 α -Brom-1 α -hydroxy-9-methyl-cis-decalin (21) aus 2*. 50 mg **2** wurden mit 2,0 ml 0,2M kalter Lösung von LiAlH(OC(CH₃)₂)₃ in Tetrahydrofuran versetzt und 35 Min. bei 0° stehengelassen. Aufarbeiten mit 2N H₂SO₄ und Extraktion mit Äther lieferte 36 mg öliges Rohprodukt, das an 35 g Kieselgel chromatographiert wurde. Aus den Frakt. Nr. 8–11 (je 10 ml) (Benzol/Äther 95:5) resultierten 28 mg **21**, die bei 23°/0,03 Torr destilliert wurden. IR.-Spektrum (CCl₄): u.a. Banden bei 3558, 1448, 1377, 1051 und 693 cm⁻¹. **21** enthielt noch Spuren des ebenfalls entstandenen Ketons **1**.

3.2. *1 α -Acetoxy-2 α -brom-9-methyl-cis-decalin (22) aus 21*. Eine Lösung von 90 mg **21** in 2 ml abs. Pyridin und 1,5 ml Acetanhydrid wurde 46 Std. bei 22° stehengelassen. Das Gemisch wurde wie beschrieben aufgearbeitet. Das erhaltene viskose **22** (89 mg) wurde an 70 g Kieselgel mit Benzol/Äther 95:5 chromatographiert. Aus den Frakt. Nr. 17–21 (je 10 ml) (Vorlauf 50 ml) wurden 47 mg reines **22** erhalten, das aus Methanol in Prismen vom Smp. 45–47° kristallisierte. IR.-Spektrum (CCl₄): u.a. Banden bei 1745, 1735, 1444, 1370, 1232, 1045, 1033 und 1019 cm⁻¹. NMR.-Spektrum (CDCl₃): u.a. Signale bei 1,06 (s, 3H, C(9)-CH₃); 2,17 (s, 3H, C(1)-Acetyl); 4,58 (m, 1H, C(2)) und 4,87 (d, 1H, C(1), $J_{1,2} = 3,5$ Hz) ppm.

C₁₃H₂₁BrO₂ (289,2) Ber. C 53,98 H 7,32 Br 27,63% Gef. C 54,10 H 7,26 Br 27,11%

3.3. *9-Methyl-cis-decalin-1-on (1) aus 22*. Eine Lösung von 30 mg **22** in 2 ml wasserfreiem *t*-Butanol wurde unter N₂ mit einer Lösung von 40 ml K in 1 ml *t*-Butanol versetzt und 10 Min. bei 22° stehengelassen. Verdünnen mit Wasser und Extraktion mit Äther lieferte 17 mg viskoses **1**, das nach IR.-Spektrum und 2,4-Dinitrophenylhydrazon mit authentischem Material identisch war.

3.4. *1 α -Hydroxy-9-methyl-cis-decalin (17) aus 21*. Eine Lösung von 30 mg **21** in 4 ml Äthanol wurde in Gegenwart von 25 mg Na-Acetat über 25 mg 10proz. Pd/C 3 Std. hydriert. Das nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt (17 mg) wurde an 17 g Kieselgel chromatographiert. Aus den mit Petroläther/Äther 7:3 eluierten Frakt. Nr. 37–50 (je 3 ml) (Vorlauf 20 ml) wurden 12 mg kristallines **17** erhalten; das Produkt war mit authentischem Material identisch.

4.1. *Reaktion von 1 α -Acetoxy-2 α -brom-9-methyl-cis-decalin (22) mit CH₃COOH/Ag-Acetat*. Eine Lösung von 50 mg **22** in 3 ml Eisessig und 0,3 ml Acetanhydrid wurde über 60 mg Ag-Acetat 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, in Äther aufgenommen und mit 10proz. KHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Man erhielt 26,5 mg Rohprodukt, die, mit weiteren 26 mg aus einem zweiten Ansatz vereinigt, an 35 g Kieselgel chromatographiert wurden. Aus den Frakt. Nr. 9–12 (Benzol/Äther 95:5) (je 4 ml) (Vorlauf 35 ml) wurden 10 mg Gemisch von **1** und **24**, aus Nr. 17–22 (Benzol/Äther 95:5) 10 mg **1**, aus Nr. 27–31 (Benzol/Äther 9:1) 7 mg **25** und aus Nr. 37–42 (Benzol/Äther 8:2) 17 mg **26** erhalten.

Das aus den Frakt. Nr. 9–12 erhaltene DC.-einheitliche Gemisch enthielt nach NMR.-Spektrum ca. 50% 1-Acetoxy-9-methyl-*cis*- Δ^1 -octalin (**24**).

Das aus den Frakt. Nr. 27–31 erhaltene Produkt war nach DC. identisch mit 1 α ,2 β -Diacetoxy-9-methyl-*cis*-decalin (**25**), das auch durch Acetylierung von **23** erhalten wurde (vgl. 5.3.). Umgekehrt wurde **23** aus **25** durch 40 Min. Stehen mit 10proz. methanolischem KOH erhalten. IR.-Spektrum (CH₂Cl₂): u.a. Banden bei 1733, 1370, 1231 und 1035 cm⁻¹.

Die Frakt. Nr. 37–42 enthielten 1 α ,3 β -Diacetoxy-9-methyl-*cis*-decalin (**26**), das auch durch Acetylierung von **13** erhalten wurde.

4.2. *1-Acetoxy-9-methyl-cis- Δ^1 -octalin (24) aus 1.* Eine Lösung von 100 mg **1** und 3 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 1,5 ml Isopropenylacetat wurde unter N_2 90 Min. unter Rückfluss erhitzt. Die flüchtigen Anteile wurden abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit 10proz. $KHCO_3$ -Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 110 mg eines flüssigen Rohproduktes, das an 75 g Kieselgel mit Benzol/Äther 9:5 chromatographiert wurde. Aus den Frakt. Nr. 17–20 (je 6 ml) wurden 19 mg reines **24** als farblose Flüssigkeit erhalten. IR.-Spektrum (CCl_4): u.a. Banden bei 1755, 1672, 1365, 1207 und 1100 cm^{-1} . NMR.-Spektrum ($CDCl_3$): u.a. Signale bei 1,09 (s, 3H, C(9)- CH_3); 2,10 (s, 3H, C(1)-Acetyl) und 5,23 (t, 1H, C(2), $J = 4$ Hz) ppm.

5.1. *2 α -Acetoxy- und 2 β -Acetoxy-9-methyl-cis-decalin-1-on (28) und (27) aus 2.* Eine Lösung von 150 mg **2** in 10 ml Eisessig und 0,1 ml H_2O wurde in Gegenwart von 150 mg Ag-Acetat 13 Std. unter Rückfluss gekocht. Übliches Aufarbeiten lieferte nach Destillation des Rohproduktes bei 60/0,005 Torr 118 mg eines viskosen Gemisches, das nach GC. etwa gleiche Mengen von **27** und **28** enthielt, neben einer unpolaren Verunreinigung (2,5%), die im SC. abgetrennt werden konnte. Eine Trennung von **27** und **28** durch SC. gelang nicht, wohl aber durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol/Petroläther.

28 kristallisierte in Plättchen (Smp. 90–93°). IR.-Spektrum (CCl_4): u.a. Banden bei 1748, 1719, 1366, 1226, 1027 und 972 cm^{-1} . NMR.-Spektrum ($CDCl_3$): u.a. Signale bei 1,30 (s, 3H, C(9)- CH_3); 2,16 (s, 3H, C(2)-Acetyl) und 5,56 (dd, 1H, C(2), $J = 8$ Hz, $J = 11$ Hz) ppm; (C_6H_6): 0,95 (s, 3H, C(9)- CH_3) ppm.

$C_{13}H_{20}O_3$ (224,3) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,90 H 8,96%

27 kristallisierte in flachen Nadeln (Smp. 70–72°). IR.-Spektrum (CCl_4): u.a. Banden bei 1740, 1717, 1370, 1226, 1075 und 1031 cm^{-1} . NMR.-Spektrum ($CDCl_3$): u.a. Signale bei 1,24 (s, 3H, C(9)- CH_3); 2,16 (s, 3H, C(2)-Acetyl) und 5,57 (dd, 1H, C(2), $J = 6$ Hz, $J = 13$ Hz) ppm; (C_6H_6): 1,18 (s, 3H, C(9)- CH_3) ppm.

$C_{13}H_{20}O_3$ (224,3) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 70,27 H 9,04%

5.2. *1 α , 2 α -Dihydroxy-9-methyl-cis-decalin (9) aus 28.* Eine Lösung von 3,0 mg **28** in 1 ml abs. Tetrahydrofuran wurde mit 4 mg $LiAlH_4$ versetzt und 90 Min. unter Rückfluss gekocht. Übliches Aufarbeiten lieferte 2,5 mg **9** (identisch mit authentischem Material).

5.3. *1 α , 2 β -Dihydroxy-9-methyl-cis-decalin (23) aus 27.* Eine Lösung von 117 mg **27** und **28** (aus Mutterlaugen der frakt. Kristallisation, Verhältnis 2:1) wurde zu einer Suspension von 100 mg $LiAlH_4$ in 5 ml abs. Tetrahydrofuran getropft. Das Gemisch wurde 90 Min. unter Rückfluss gekocht und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt (77 mg) wurde an 70 g Kieselgel mit Benzol/Aceton 8:2 chromatographiert. Aus den Frakt. Nr. 34–43 (je 7 ml) resultierten 18 mg **9** (identisch mit authentischem Material), aus den Frakt. Nr. 48–55 6 mg amorphes **8**, ebenfalls mit authentischem Material identisch und aus den Frakt. Nr. 61–83 39 mg **23**, welches aus Äther in Plättchen vom Smp. 139–142° kristallisierte. IR.-Spektrum (CH_2Cl_2): u.a. Banden bei 3610, 3577, 1058 und 1021 cm^{-1} .

$C_{11}H_{20}O_2$ (184,3) Ber. C 71,69 H 10,94% Gef. C 71,87 H 10,98%

Das Produkt war mit dem bei 4.2. erhaltenen identisch.

6.1. *2 α , 3 α -Epoxy-9-methyl-cis-decalin-1-on (5) und 2 α , 3 α -Epoxy-1 α -hydroxy-9-methyl-cis-decalin (10) aus 11.* Eine Lösung von 45 mg **11** in 4,5 ml Methanol wurde mit 3,2 ml 1proz. K_2CO_3 -Lösung versetzt und 16 Std. bei 20° stehengelassen. Das Methanol wurde im Vakuum abgedampft und die wässrige Phase mit Äther extrahiert. Das Rohprodukt (38 mg) wurde an 35 g Kieselgel mit Benzol/Äther 1:1 chromatographiert. Aus den Frakt. Nr. 14–23 wurden 26 mg reines **10** erhalten (identisch mit dem aus **6** dargestellten Material (vgl. 1.2.2.)). 26 mg **10** wurden mit einer kalt hergestellten Suspension von 50 mg CrO_3 in 0,6 ml Pyridin versetzt und 20 Std. bei 22° stehengelassen. Das Gemisch wurde mit Äther verdünnt, die Cr-Salze abfiltriert, 3mal mit 1N HCl, 1mal mit 10proz. Na_2CO_3 -Lösung und mit Wasser gewaschen. Destillation des Rohproduktes im Molekularkolben (22°/0,02 Torr) lieferte 13,6 mg reines **5**. IR.-Spektrum (CCl_4): u.a. Banden bei 1710, 1447, 1148, 959 und 844 cm^{-1} . 100 MHz-NMR.-Spektrum ($CDCl_3$): u.a. Signale bei 1,06 (s, 3H, C(9)- CH_3); 3,14 (d, 1H, C(2), $J_{2,3} = 3,5$ Hz) und 3,47 (m, 1H, C(3)) ppm.

6.2. *2 β , 3 β -Epoxy-9-methyl-cis-decalin-1-on (4) und 2 β , 3 β -Epoxy-1 α -hydroxy-9-methyl-cis-decalin (14) aus 15.* 45 mg **15** wurden wie bei 6.1. beschrieben hydrolysiert. Das Rohprodukt (39 mg) wurde

an 35 g Kieselgel analog chromatographiert und das erhaltene **14** (23 mg) sofort weiteroxydiert (vgl. 6.1.). Chromatographie des Produktes (17 mg) an 15 g Kieselgel mit Benzol/Äther 9:1 lieferte aus den Frakt. Nr. 9–17 (je 2 ml; Vorlauf 21 ml) 15 mg reines **4**, welches durch Destillation bei 40°/0,02 Torr gereinigt wurde. IR-Spektrum (CCl₄): u.a. Banden bei 1700, 1465, 1450, 1283, 1240 und 863 cm⁻¹. 100 MHz-NMR-Spektrum (CDCl₃): u.a. Signale bei 1,20 (s, 3H, C(9)-CH₃); 3,18 (d, 1H, C(2), J_{2,3} = 4 Hz) und 3,55 (m, 1H, C(3)) ppm.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Muehle & Ch. Tamm*, *Helv.* **46**, 268 (1963).
- [2] *R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff & R. R. Brattain*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1068 (1949).
- [3] *Ch. Tamm & R. Albrecht*, *Helv.* **43**, 768 (1960).
- [4] *N. Cyr & L. W. Reeves*, *Canad. J. Chem.* **46**, 3057 (1965).
- [5] *A. Yogev & Y. Mazur*, *J. org. Chemistry* **32**, 2162 (1967).
- [6] *B. Eistert, F. Haupter & K. Schank*, *Liebigs Ann. Chem.* **655**, 55 (1963).
- [7] *B. Eistert & K. Schank*, *Tetrahedron Letters* **1964**, 429.
- [8] *K. Schank & B. Eistert*, *Chem. Ber.* **99**, 1414 (1966).
- [9] *Ch. Tamm*, *Helv.* **43**, 1700 (1960).
- [10] *H. Muehle & Ch. Tamm*, *Helv.* **45**, 1475 (1962).
- [11] a) *W. S. Johnson*, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 1317 (1943); b) *W. S. Johnson, B. Bannister & R. Pappo*, *ibid.* **78**, 6331 (1956); c) *W. S. Johnson, I. A. David, H. C. Dehm, R. J. Highet, E. W. Warnhoff, W. D. Wood & E. T. Jones*, *ibid.* **80**, 661 (1958); d) *W. S. Johnson, S. L. Gray, J. K. Crandall & D. M. Bailey*, *ibid.* **86**, 1966 (1964).
- [12] *P. Striebel & Ch. Tamm*, *Helv.* **37**, 1094 (1954).
- [13] *G. F. H. Green & A. G. Long*, *J. chem. Soc.* **1967**, 2532.
- [14] a) *W. S. Johnson, V. J. Bauer, J. L. Margrave, M. A. Frisch, L. H. Dreger & W. N. Hubbard*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 606 (1961); b) *J. B. Hendrickson*, *ibid.* **83**, 4537 (1961); c) *J. L. Margrave, M. A. Frisch, R. G. Bautista, R. L. Clarke & W. S. Johnson*, *ibid.* **85**, 546 (1963).
- [15] *N. L. Allinger & F. M. Karkowski*, *Tetrahedron Letters* **1965**, 2171.
- [16] *D. R. H. Barton*, *J. chem. Soc.* **1953**, 1027.
- [17] a) *R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein & W. G. Schneider*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6098 (1958); b) *J. I. Musher*, *ibid.* **83**, 1146 (1961).
- [18] *C. A. Grob & S. W. Tam*, *Helv.* **48**, 1317 (1965).
- [19] a) *W. Acklin, V. Prelog & D. Zaech*, *Helv.* **41**, 1428 (1958); b) *V. Prelog & W. Acklin*, *ibid.* **39**, 748 (1956).
- [20] *N. S. Bhacca & D. H. Williams*, "Applications of NMR. spectroscopy in Organic Chemistry, Illustrations from the Steroid Field", Holden-Day Inc., San Francisco, Amsterdam 1964.
- [21] *J. Fajkos*, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **24**, 2284 (1959).
- [22] *P. D. Bartlett*, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 224 (1935).
- [23] *H. B. Henbest & T. I. Wrigley*, *J. chem. Soc.* **1957**, 4596.
- [24] *S. Winstein & R. E. Buckles*, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 2780, 2787 (1942).
- [25] *R. N. Jones & F. Herling*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 1152 (1956).
- [26] *D. Y. Curtin*, *Record Chem. Progr.* **15**, 111 (1954).
- [27] *M. Cherest & H. Felkin*, *Tetrahedron Letters* **1968**, 2205.
- [28] *M. Karplus*, *J. chem. Physics* **30**, 11 (1959).
- [29] *R. Albrecht & Ch. Tamm*, *Helv.* **40**, 2216 (1957).
- [30] *H. B. Henbest & R. A. L. Wilson*, *J. chem. Soc.* **1957**, 1958.
- [31] *D. F. Moverly*, *Analytical Chem.* **29**, 1560 (1957).
- [32] *L. P. Kuhn*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4323 (1954); *L. P. Kuhn*, *ibid.* **74**, 2492 (1952).
- [33] *A. Fuerst & Pl. A. Plattner*, *Abstr. Papers*, p. 409, 12th Internat. Congr. Pure and Appl. Chemistry, New York 1951. Vgl. auch *D. H. R. Barton*, *J. chem. Soc.* **1953**, 1027.