

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *P. Karver & H. Stürzinger*, *Helv.* **29**, 1829 (1946).  
 [2] *Y. R. Naves*, *Prod. Symp. Perfumery, J. Soc. cosmetic Chem.* **22**, 439 (1971); *J. Tischer*, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **243**, 103 (1936).  
 [3] *J. E. Ayers, M. J. Fishwick, D. G. Land & T. Swain*, *Nature* **203**, 81 (1964).  
 [4] *M. Winter & P. Enggist*, *Helv.* **54**, 1891 (1971).  
 [5] *F. Müggler-Chavan, R. Viani, J. Bricout, J. P. Marion, H. Mechtler, D. Raymond & R. H. Egli*, *Helv.* **52**, 549 (1969).  
 [6] *E. Demole & D. Berthet*, *Helv.* **54**, 681 (1971).  
 [7] *D. L. Roberts*, U. S. Pat. 3400158 (1968).  
 [8] *K. Ina, T. Takano, Y. Imai & Y. Sakato*, *Agr. biol. Chemistry* **36**, 1033 (1972).  
 [9] *S. Tamura & M. Nagao*, *Agr. biol. Chemistry* **33**, 1357 (1969).  
 [10] *K. H. Schulte-Elte*, Dissertation, Universität Göttingen, 1961.  
 [11] *K. Gollnick & G. O. Schenck* in '1,4-Cycloaddition Reactions', ed. by J. Hamer, S. 225, Academic Press New York-London, 1967.  
 [12] *B. C. L. Weedon* in 'Carotenoids' ed. by O. Isler, Verlag Birkhäuser AG, Basel, 1971.  
 [13] *W. Skorianetz & G. Ohloff*, *Helv.* **56**, 2025 (1973).  
 [14] *J. A. Findlay & W. D. MacKay*, *Canad. J. Chemistry* **49**, 2369 (1971).  
 [15] *W. Skorianetz & G. Ohloff*, *Helv.* **56**, 2151 (1973).

## 265. Synthese und pericyclische Reaktionen von 4,4a-Dehydro- $\alpha$ -bicyclofarnesensäureester

von **György Fráter**  
 SOCAR AG, *Dübendorf*

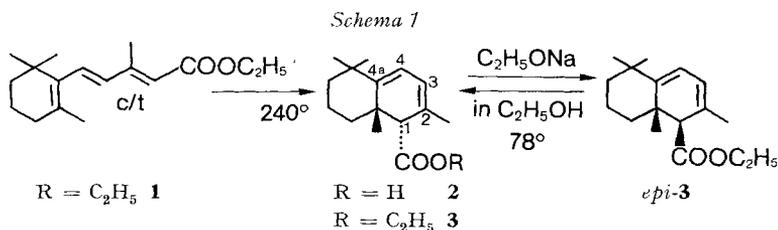
(19. IX. 74)

*Summary.* The title compound **3** was isolated after pyrolysis of *cis/trans*-**1** at 240°, respectively of *cis/trans*-**8** at 156°. Thermolysis of *cis/trans*-**8** at 111° resulted in the deconjugated product **9**, which subsequently could be rearranged *via* a [1,7] H-shift preferentially into the *trans*-isomer of **8**. Upon heating at 250°, **3** underwent a series of pericyclic reactions to furnish **11**, whereas *epi*-**3** did not react under these conditions.

Erhitzt man 3-Methyl-5 (2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-penta-2-*cis/trans*-4-*trans*-2,4-dien-carbonsäureäthylester (**1**, 82% *all-trans*, 18% 2-*cis*, 4-*trans*) während 6,5 Std. auf 240°, so werden in 80% Ausbeute zwei Hauptprodukte im Verhältnis von 3:1 gebildet. Da die zwei Ester sich nur auf Glaskapillarkolonnen (20 m SF-96) trennen liessen, wurde das Estergemisch zu den Säuren versieft und aus Hexan kristallisiert. Durch Veresterung der auskristallisierten Säure **2** (Smp. 128–130°) konnte das Hauptprodukt des Pyrolysegemisches zurückerhalten werden. Dabei handelt es sich um den *trans*-2,5,5,8a-Tetramethyl-1,5,6,7,8,8a-hexahydro-naphthalin-1-carbonsäureäthylester (*trans*-4,4a-Dehydro- $\alpha$ -bicyclofarnesensäureester) (**3**). Die UV.-Absorption  $\lambda_{\max} = 283$  nm ( $\epsilon = 5300$ ) und die IR.-Absorption bei 1738  $\text{cm}^{-1}$  bestätigen das Dienchromophor<sup>1)</sup> und die nicht konjugierte Estergruppe. Im NMR.-

<sup>1)</sup> Für **3** lässt sich  $\lambda_{\max} = 278$  nm berechnen [1]. Vgl. aber die UV.-Spektren von  $\alpha$ -Safransäureäthylester ( $\lambda_{\max} = 270$  nm) mit denjenigen des konjugierten Isomeren,  $\beta$ -Safransäureäthylester ( $\lambda_{\max} = 274$  nm) [2].

Spektrum von **3** erkennt man bei 5,75 ppm das scharfe s von H(3) und H(4). Die demnach sehr kleine allylische Kopplungskonstante  $J_{3,1} < 0,5$  Hz lässt auf einen kleinen Winkel zwischen der Ebene der C(2)/C(3)-Doppelbindung und der H-C(1)-Bindung, und somit auf die pseudoäquatoriale Lage des C(1)-Protons schliessen [3].



Das Methinproton an C(1) erscheint bei 2,51 ppm ebenfalls als ein scharfes s, die C(2)-Methylgruppe absorbiert bei 1,8 ppm.

Basenkatalysierte (Natriumäthylat in siedendem Äthanol) Epimerisierung von **3** führte zum Gleichgewichtsgemisch, bestehend aus 66% **3** und 34% *epi-3*. *Epi-3* lässt sich säulenchromatographisch an Kieselgel von **3** trennen. Analoge Epimerisierung von *epi-3* führt ebenfalls zum obigen Gemisch aus *epi-3* und **3**. Die UV.-Absorption von *epi-3* liegt mit  $\lambda_{max} = 270$  nm ( $\epsilon = 6900$ ) etwas unter dem berechneten Wert [1] von 278 nm, was auf die wegen der *cis*-Lage der C(1) und C(8a)-Substituenten gestörte Planarität des Chromophores zurückzuführen sein dürfte<sup>1)</sup>. Im IR.-Spektrum erscheint die Estercarbonyl-Streckschwingung bei  $1735\text{ cm}^{-1}$ . Im NMR.-Spektrum von *epi-3* erkennt man bei 5,85–5,75 ppm das *m* von H(3) und H(4), bei 3,23–3,07 ppm das *m* von H(1) und bei 1,88–1,72 ppm das *d* von  $CH_3(2)$ . Doppelresonanzexperimente (Bestrahlung mit der Frequenz von  $CH_3(2)$  bzw. der Vinylprotonen) lassen die allylischen Kopplungskonstanten  $J_{3,1} = 2,4$  Hz und  $J_{1,CH_3(2)} = 1,5$  Hz erkennen, woraus man auf die pseudoaxiale Lage des C(1)-Protons schliessen kann [3].

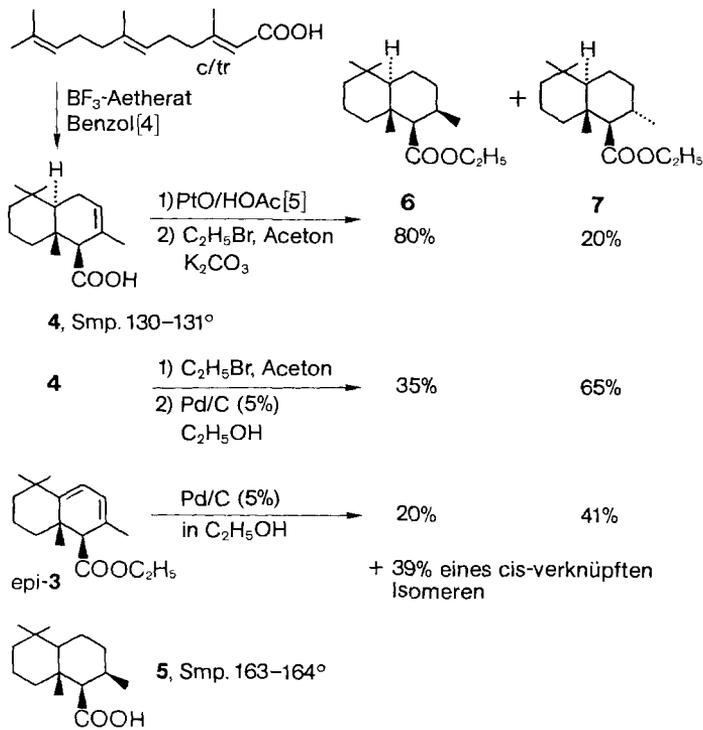
*Epi-3* wurde ausserdem mit einem in der Literatur beschriebenen Präparat wie folgt verknüpft (vgl. Schema 2): 2-*cis*|*trans*-6-*trans*-Farnesensäure<sup>2)</sup> wurde nach Stork *et al.* [4] zu einem Gemisch der Bicyclofarnesensäuren cyclisiert. Aus dem Gemisch liess sich die Säure **4**, Smp. 130–131°, auskristallisieren, deren Konfiguration von Eschenmoser *et al.* [5] bestimmt wurde. Hydrierung nach Caliezi & Schinz [6] führte zu der gesättigten Säure **5** nach Umkristallisation, Smp. 163–164° [4–6]. Gas-chromatographische Analyse des Äthylesters des rohen Hydrierproduktes liess zwei Produkte im Verhältnis 80:20 erkennen, wobei das Hauptprodukt der Verbindung **6** entspricht, da es auch rein aus der gereinigten gesättigten Säure **5** erhalten wurde, das Nebenprodukt wahrscheinlich die Verbindung **7** darstellt. Wird **4** zuerst verestert und anschliessend mit Pd/C in Äthanol hydriert, dann ist das Verhältnis **6**:**7** = 35%:65%. **6** und **7** wurden neben einem *cis*-verknüpften Produkt auch durch Hydrierung von *epi-3* im Verhältnis 1:2 erhalten, was die Konfiguration von C(1) festlegt.

Zum besseren Verständnis des Bildungsmechanismus von **3** aus **1**, versuchten wir photochemisch zu 4-*cis*-konfigurierten Isomeren von **1** zu gelangen. Bestrahlung

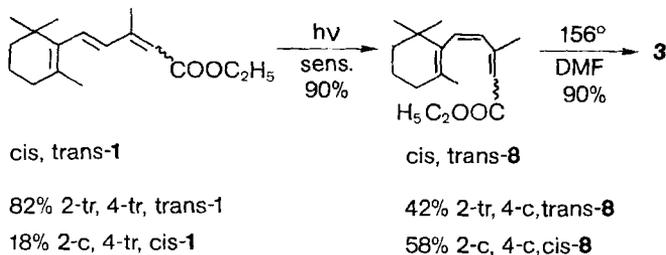
<sup>2)</sup> Von Herrn Dr. Pfiffner zur Verfügung gestellt.

von *cis/trans*-1 in Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart von Benzanthron mit einem Hg-Hochdruckstrahler [7] gab in einer sehr selektiven Photoreaktion in über 90% Ausbeute das gewünschte Gemisch von *cis/trans*-8 (Schema 3). Die gas-chromatographische Analyse des Photogemisches scheiterte auch an Kapillarkolonnen wegen seiner thermischen Labilität. Im NMR.-Spektrum des Photogemisches erkennt man bei 7,15 ppm das  $d \times d$  des stark abgeschirmten H(4) von *cis*-8 mit  $J_{4,5} = 12,5$  Hz, was die *cis*-Konfiguration der C(4), C(5)-Doppelbindung beweist. H(4) von *trans*-8 erscheint bei 6,04 ppm mit  $J_{4,5} \sim 11$  Hz, womit auch in *trans*-8 die *cis*-Konfiguration

Schema 2



Schema 3

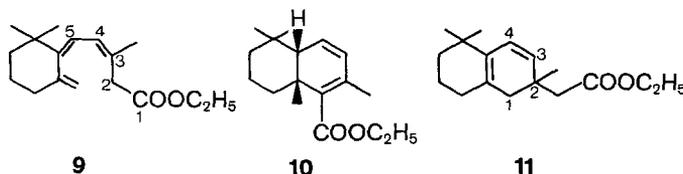


der zentralen Doppelbindung erwiesen ist. Die  $\text{CH}_3(2)$ -Gruppe in *cis*-**8** absorbiert bei 1,92 ppm, in *trans*-**8** bei 2,22 ppm.

Wurde das obige *cis/trans*-**8**-Gemisch während 2 Std. in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) auf 156° erhitzt, so resultierte in 90% Ausbeute **3**, d.h. das erwartete Produkt einer disrotatorischen Elektrocyclisierung (*vide infra*) von *trans*-**8**. Milderer Erwärmen des *cis/trans*-**8** Photogemisches (Toluol, 111°) liess im NMR.-Spektrum ein neues Produkt, **9**, erkennen (Schema 4). Nach 160 Min. Erwärmen wurde die maximale Ausbeute an **9** erreicht (ca. 40% *trans*-**8**, ca. 20% *cis*-**8** und ca. 40% **9**, aufgrund der NMR.-Spektren). **9** wurde von *cis/trans*-**8** an mit  $\text{AgNO}_3$ -imprägniertem Kieselgel getrennt und durch seine Spektren charakterisiert. Die IR.-Absorption bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  ist im Einklang mit der nicht konjugierten Estercarbonylgruppe. Die UV.-Absorption ( $\lambda_{\text{max}} = 255\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 18300$ ), ist die eines Diens und widerspiegelt damit die Nichtplanarität des 1,2-Dimethyldicyclohexanchromophores<sup>3)</sup>. Im NMR.-Spektrum von **9** erscheinen die Vinylprotonen H(4) bzw. H(5) bei 6,43 bzw. 6,1 ppm mit  $J_{4,5} = 11\text{ Hz}$ . Die Exomethylenprotonen sind bei 5,1 bzw. 4,71 ppm sichtbar ( $J_{\text{gem}} \sim 3\text{ Hz}$ ); dabei ist das zur Seitenkette cisoide Proton bei höherem Feld (4,71 ppm). Das bei 5,1 ppm erscheinende Signal ist ein *d* × *t* mit  $J_{\text{gem}} \sim 3\text{ Hz}$  und  $J$  (allyl.)  $\sim 1\text{ Hz}$ . Die C(2)-Methylengruppe erscheint als ein verbreitertes *s* bei 3,23 ppm,  $\text{CH}_3(3)$  bei 1,88 ppm als ein *d* mit  $J \sim 1\text{ Hz}$ .

Da es weder säure- noch basenkatalysiert gelang, **3** in den konjugierten Ester **10** überzuführen, untersuchten wir seine thermische Stabilität, um evtl. eine [1,5]-sigmatrope Wasserstoffverschiebung zu **10** zu erzwingen<sup>4)</sup>. Bei 250° wird **3** langsam in 4 Produkte umgewandelt. Nach  $20\frac{1}{2}$  Std. beobachtet man bei 58proz. Umsatz, ein Hauptprodukt zu 43% und drei Nebenprodukte zu 15%. Mittels präparativer Gas-Chromatographie wurde das Hauptprodukt isoliert und anhand seiner spektralen Daten als **11** charakterisiert. Die UV.-Absorption bei 261 nm ( $\epsilon = 4630$ ) und das IR.-Signal bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  liessen auf ein Dien-Chromophor und auf eine nichtkonjugierte Estercarbonylgruppe schliessen. Im NMR.-Spektrum von **11** erkennt man bei 5,94 bzw. 5,55 ppm das *AB*-*q* der Vinylprotonen H(3) bzw. H(4) mit  $J_{3,4} = 10\text{ Hz}$ , bei 2,26 ppm das *s* der Methylengruppe der C(2)-Seitenkette und bei 1,09 das *s* der  $\text{CH}_3(2)$ -Gruppe.

Schema 4



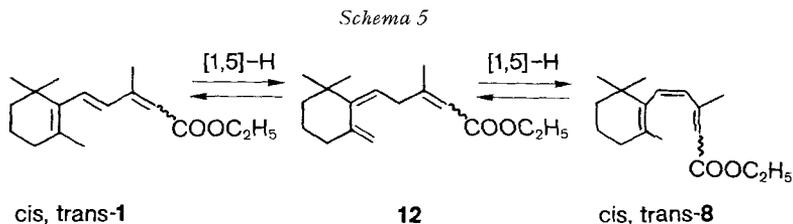
Unter den Bedingungen, wo **11** aus **3** gebildet wird, ist *epi*-**3** vollkommen stabil.

**Diskussion.** – Die bei 240° mit einer Halbwertszeit von ca. 1,5 Std. in 60proz. Ausbeute verlaufende Cyclisierung von *cis/trans*-**1** zu **3** setzt die *trans* → *cis*-Isomerisierung der C(4)/C(5)-Doppelbindung voraus. Diese kann entweder durch eine Folge

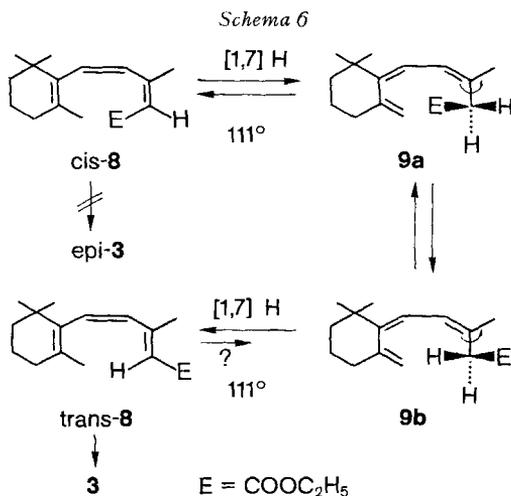
<sup>3)</sup> 1,2-Dimethyldicyclohexan hat  $\lambda_{\text{max}} = 220\text{ nm}$  ( $\epsilon = 5500$ ) anstelle des berechneten Wertes von 273 nm [1].

<sup>4)</sup> Für [1,5]-H-Verschiebung in Cyclohexadiensystemen vgl. z.B. [8].

reversibler, sigmatroper [1,5]H-Verschiebungen über **12** (Schema 5) oder durch einen Radikalprozess erfolgen. Die Aktivierungsenergien der beiden Reaktionen



dürften in der gleichen Grössenordnung liegen. Für [1,5]H-Verschiebungen in einfachen Pentadiensystemen wurden Aktivierungsenergien ( $E_A$ ) von 32–37 kcal/mol bestimmt [9] [10]. In der Reaktion *cis/trans*-**1** → **12** wird jedoch die Hexatrienkonjugation aufgehoben, was die Aktivierungsenergie zusätzlich um 2–3 kcal/mol erhöhen sollte. Andererseits betragen die  $E_A$  der *trans* → *cis*-Isomerisierungen in einfachen Hexatriensystemen, wie *trans*-Hexatrien → *cis*-Hexatrien [11] [12] oder *trans,trans*-Heptatrien → *trans,cis*-Heptatrien [11] [13] 41,9–43 kcal/mol. Die Alkoxy-carbonylgruppe dürfte aber die  $E_A$  der *trans/cis*-Isomerisierung von *cis/trans*-**1** durch zusätzliche Stabilisierung des Radikalzwischenproduktes um 4–5 kcal/mol<sup>5)</sup> erniedrigen. Die Folgereaktionen von *cis/trans*-**8**, d. h. die Elektrocyclisierung zu **3** bzw. die Isomerisierung *cis*-**8** → *trans*-**8** über **9** verlaufen, verglichen mit der *trans* → *cis*-Isomerisierung in **1**, sehr schnell. Durch die photochemische Synthese von *cis/trans*-**8** konnten diese Reaktionen nachgewiesen und eingehender untersucht werden. Unter Bedingungen, bei welchen die disrotatorische Cyclisierung *trans*-**8** → **3** noch sehr langsam ist, d. h. bei 111°, konnte die [1,7]H-Verschiebung *cis*-**8** → **9** beobachtet



<sup>5)</sup> In der Literatur sind folgende Werte für die Radikalstabilisierungsenergie der Alkoxy-carbonylgruppe angegeben:  $5,2 \pm 0,8$  kcal/mol [14],  $4,0 \pm 1,7$  kcal/mol [15] ferner für 1,4-Bis-methoxycarbonyl-bicyclo [2, 2, 0]hexan, gemessen in  $d_8$ -Nitrobenzol,  $5,7 \pm 0,8$  kcal/mol [16].

werden. Erhitzen von **9** in Tetrachloräthylen bei 111° während 130' ergab folgende Produktzusammensetzung (NMR.): 36,3% **9**, 36,3% *trans*-**8**, 9,1% *cis*-**8**, 18,2% **3**. Da **3** aus *trans*-**8** gebildet wurde, ergibt dies, dass **9** rund 6mal schneller in *trans*-**8** umgewandelt wird als in *cis*-**8** (Schema 6). Für den Befund, dass in *cis*-**8** die [1,7]-antarafaciale Wasserstoffverschiebung zu **9** schneller verläuft als die disrotatorische Elektrocyclisierung zu *epi*-**3**, ist die helixartige Struktur der für beide Reaktionen erforderlichen cisoiden Konformation von *cis*-**8**, welche ideal für die erstere ist, verantwortlich (vgl. [17] und die dort zitierte Literatur sowie [18]). Das bei der Rückumlagerung von **9** gefundene Verhältnis von *trans*-**8**/*cis*-**8** = 6 ist verständlich, wenn man die Konformationen **9a** und **9b** (Schema 6) betrachtet, die durch Rotation um die C(2)/C(3)-Einfachbindung ineinander umgewandelt werden.

Erstaunlicherweise konnten die Doppelbindungen in **3** weder thermisch noch unter basischen oder sauren Bedingungen in Konjugation zur Estergruppe gebracht werden<sup>6)</sup>. Unter basischen Bedingungen beobachtete man die beschriebene Epimerisierung zu *epi*-**3**, während in Benzol bei 70° in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure das Edukt unverändert blieb. Die bei 250° beobachtete langsame Umlagerung zu **11** ist wahrscheinlich eine Folge von pericyclischen Reaktionen: **3**  $\rightleftharpoons$  *trans*-**8**  $\rightleftharpoons$  **9**  $\rightarrow$  **11**. Gegen einen radikalischen Reaktionsverlauf spricht der Befund, dass *epi*-**3** unter den gleichen forcierten Reaktionsbedingungen (25<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Std., 250°) unverändert blieb, während **3** sich schon zu ca. 50% umgesetzt hatte. Bei Annahme einer disrotatorischen Ringöffnung als erstem Reaktionsschritt wird die Stabilität von *epi*-**3** gegenüber **3** verständlich: wegen der *cis*-Stellung der Alkoxy-carbonylgruppe und der 8a-Methylgruppe würde die, wegen des annellierten Ringes einzig mögliche, disrotatorische Ringöffnung zu sehr starker sterischer Wechselwirkung dieser Substituenten führen.

Ich danke den Herren Dr. *Hrivnac*, Dr. *Neuner* und Dr. *Arnold* für ihre Hilfe bei gas-chromatographischen, massen- und NMR.-spektroskopischen Problemen.

### Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen: vgl. [19].

3-Methyl-5(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-enyl)2-cis/trans,4-trans-penta-2,4-dien-carbonsäureäthylester (**1**) [20]. 60 g (0,312 mol)  $\beta$ -Jonon, gelöst in 200 ml Dimethoxyäthan, wurden zu dem aus 112 g (0,5 mol) (O,O-Diäthyl-phosphono)-essigsäureäthylester und 12 g (0,5 mol) Natriumhydrid in 400 ml Dimethoxyäthan bereiteten *Horner*-Ylid, bei RT. getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Tage gerührt, anschliessend mit Wasser/Hexan aufgearbeitet. Die getrocknete, eingedampfte Hexanphase ergab ein Rohprodukt von 80 g, welches an 700 g Kieselgel mit Hexan/Äther 9:1 chromatographiert wurde. Dabei wurden polare Verunreinigungen abgetrennt. Das so gereinigte Produkt wog 70 g. Destillation im Kugelrohr bei 130° und 0,04 mm ergab 63 g (76,7%) reines **1**, bestehend aus 18% des 2-*cis*, 4-*trans*- und 82% des *all-trans*-Isomeren (GC., Apiezon). – UV.: 256 (9485), 302 (11380). – IR. (Film): 1713 (konj. COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). – NMR.: 7,68 (*d*  $\times$  *m*; *J* = 17 Hz,  $\sim$ 0,2 H; H(4) von *cis*-Isomeren); 6,61 (*d*  $\times$  *br. s*; *J*<sub>5,4</sub> = 16 Hz; H(5) des *trans*-Isomeren); 6,08 (*d*; *J*<sub>4,5</sub> = 16 Hz; H(4) des *trans*-Isomeren); 5,75 (*q*-artiges *m*; H(2) des *trans*-Isomeren;  $\sim$ 0,8 H); 5,65 (*q*-artiges *m*; H(2) des *cis*-Isomeren;  $\sim$ 0,2 H); 4,19 (*q*; *J* = 7 Hz; OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2,35 (*s* mit Feinstruktur; CH<sub>3</sub>(2) des *all-trans*-Isomeren;  $\sim$ 2,4 H); 2,18–1,88 (*m*; CH<sub>2</sub>(5')); 2,05 (*s* mit Feinstruktur; CH<sub>3</sub>(2) des *cis*-Isomeren,  $\sim$ 0,6 H); 1,83–1,45 (*m*; 7 H), 1,7 (*br. s*; CH<sub>3</sub>-6'), 1,28 (*t*; *J* = 7 Hz; CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O); 1,02 (*s*; gem. Dimethyl an C(2')). – MS.: 262 (*M*<sup>+</sup>, 25%), 247 (10%),

<sup>6)</sup> Vgl. dazu die Isomerisierung des  $\alpha$ -Safransäureesters zu den  $\beta$ - und  $\gamma$ -Ester unter sauren Bedingungen und zu dem  $\alpha,\beta,\delta,\epsilon$ -Dienester unter basischen Bedingungen [2].

233 (4%), 217 (15%), 201 (12%), 189 (14%), 173 (30%), 159 (33%), 133 (51%), 119 (100%), 105 (35%), 91 (31%), 77 (25%), 69 (20%), 55 (27%).

$C_{17}H_{26}O_2$  (262,39) Ber. C 77,82 H 9,99% Gef. C 77,71 H 9,71%

*Darstellung von trans-2,5,5,8a-tetramethyl-1,5,6,7,8,8a-hexahydronaphthalin-1-carbonsäure (2)* durch Erhitzen von **1**. 10 g *cis/trans*-**1** wurden in 90 ml N,N-Diäthylanilin in einem Bombenrohr im Bombenofen während 6 $\frac{1}{2}$  Std. auf 240° erhitzt. Das Reaktionsgemisch (95proz. Umsatz) wurde in Hexan gelöst, mit 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geschüttelt, mit ges. KHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingedampft und das zurückbleibende viskose Öl bei 85°/0,04 Torr im Kugelrohr destilliert. Ausbeute: 9,1 g (91%). Zusammensetzung nach GC. (20 m SF-96 Glaskapillarkolonnen): 61% **3**, 20,1% nicht aufgeklärtes Nebenprodukt, 18,9% 6 Nebenprodukte, darunter ca. 5% *cis/trans*-**1**. **3** und das zu 20,1% entstandene Nebenprodukt können nur auf Kapillarkolonnen getrennt werden.

Zur Reinigung wurden 2 g des obigen Gemisches in 20 ml 10proz. äthanolischer KOH-Lösung während 18 Std. im Autoklav auf 140° erhitzt. Die Säuren wurden durch Ansäuern mit 2N Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther isoliert. Die Rohausbeute betrug 1,9 g. Das Säuregemisch wurde auf Kieselgel mit Hexan/Essigester 7:3 chromatographiert, wobei das Hauptprodukt **2** zuerst eluiert wurde. Die so vorgereinigte Säure **2** (1,4 g) wurde aus Hexan umkristallisiert: 800 mg (45,2% bezogen auf *cis,trans*-**1**). Smp.: 128–130°. – IR. (KBr): 1695 (Carboxy). – NMR.: 10,2–9,3 (br. OH der Carboxygruppe); 5,88 (s; 2 Vinylprotonen an C(3) und C(4)); 2,6 (s; H–C(1)); 1,88 (s; CH<sub>3</sub>–C(2)); 1,78–1,28 (m; Methylenprotonen an C(6), C(7) und C(8)); 1,16 (s; drei CH<sub>3</sub>-Gruppen; 9 H). – MS.: 234 (M<sup>+</sup>, 30%), 219 (21), 189 (7), 173 (11), 119 (100), 105 (42).

Zur Kontrolle wurden 65 mg **2** 2 Std. lang in 5 ml Aceton in Gegenwart von 300 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 500 mg Äthylbromid unter Rückfluss erwärmt. Das erhaltene Produkt stimmte in allen physikalischen Daten mit dem auf anderem Wege erhaltenen **3** überein. Vergleich mit dem Pyrolysen-gemisch aus *cis/trans*-**1** auf Kapillarkolonnen zeigte Übereinstimmung mit dem zu 60,1% entstandenen Hauptprodukt.

*3-Methyl-5-(2,2,6-trimethyl-cyclohex-1-enyl)-2-cis,trans,4-cis-penta-2,4-dien-carbonsäureäthylester, (cis/trans-8)*. 4 g des Esters **1** und 6 g Benzanthron wurden in 350 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit einem Quecksilber-Hockdruckstrahler (Hanau TQ-150) während 80 Min. bestrahlt. Die gas-chromatographische Kontrolle zeigte dann weniger als 5% Edukt an, neben dem unter GC-Bedingungen bereits cyclisierten bicyclischen Produkt **3**. Das Tetrahydrofuran wurde vollständig abgedampft, der Rückstand in Hexan aufgenommen und kräftig durchgerührt. Das nicht lösliche Benzanthron wurde abfiltriert (5,8 g), das Filtrat wiederum eingedampft und der Rückstand auf 100 g Kieselgel mit Hexan/Äther 9:1 chromatographiert. Ausbeute: 4,1 g. Eine kleine Probe wurde bei 60–65°/0,003 Torr ohne Veränderung destilliert.

Aus den NMR-Spektren kann folgende Zusammensetzung abgeleitet werden: 55% des 2-*cis*, 4-*cis*, 40% des 2-*trans*, 4-*cis*-, 2% des 2-*trans*, 4-*trans* und 3% des 2-*cis*, 4-*trans*-Isomeren. – UV.: 256 (10641) 295 (Schulter, ~5000). – IR.: 1713 (konj. – COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). – NMR.: 7,15 (d × d, J<sub>4,5</sub> = 12,5 Hz, J<sub>4,2</sub> = 1,5 Hz, H(4) des *all-cis*-Isomeren); 6,18 (d × m; J<sub>5,4</sub> = 12,5 Hz, H(5) des *all-cis*-Isomeren); 6,08 (br. s, zentrales Signal eines A B q-s des H(4) und H(5) des 2-*trans*, 4-*cis*-Isomeren); 5,78 (q; J<sub>2,CH<sub>3</sub>-3</sub> ~ 1 Hz; H(2) des 2-*trans*, 4-*cis*-Isomeren; ~ 0,35 H); 5,6 (q; J<sub>2,CH<sub>3</sub>-3</sub> ~ 1 Hz; H(2) des *all-cis*-Isomeren; ~ 0,55 H); 4,16 (q; J = 7 Hz; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,22 (d; J<sub>CH<sub>3</sub>-3,2</sub> ~ 1 Hz; CH<sub>3</sub>(3) des 2-*trans*, 4-*cis*-Isomeren; ~ 1,1 H); 2,18–1,44 (m; ~ 8 H); 1,92 (d; J<sub>CH<sub>3</sub>-3,2</sub> ~ 1 Hz, CH<sub>3</sub>(3) des *all-cis*-Isomeren); 1,28 (t; J = 7 Hz; CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–O); 1,07 (s; gem.-CH<sub>3</sub>). – MS.: 262 (M<sup>+</sup>, 26), 247 (44), 217 (7), 201 (11), 189 (12), 173 (43), 159 (100), 145 (20), 133 (45), 119 (100), 105 (60), 91 (53), 77 (34), 69 (20).

$C_{17}H_{26}O_2$  (262,39) Ber. C 77,82 H 9,99% Gef. C 77,98 H 10,18%

*trans-2,5,5,8a-Tetramethyl-1,5,6,7,8,8a-hexahydronaphthalin-1-carbonsäureäthylester (3)*. 2 g des obigen Bestrahlungsgemisches wurden in 20 ml N,N-Dimethylformamid während 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung mit Wasser und Hexan wurde das Rohprodukt (2 g) an Kieselgel mit Hexan/Äther 9:1 chromatographiert, um das vor dem Hauptprodukt eluierte *cis/trans*-**1** abzutrennen. Anschließend wurde bei 85° und 0,05 mm destilliert. Ausbeute: 1,8 g. – UV.: 283 (5300). – IR. (Film): 1738 und 1720 (Estercarbonyl). – NMR.: 5,75 (s; 2 Vinylprotonen an C(3) und C(4)); 4,33–3,76 (m; O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>); 2,51 (s; H(1)); 1,8 (s; CH<sub>3</sub>(2)); 1,73–1,31

(*m*; H<sub>2</sub>(6), (7), (8)); 1,23 (*t*; *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O); 1,15 (*s*; CH<sub>3</sub>(8a), gem.-CH<sub>3</sub> - MS.: 262 (M<sup>+</sup>, 19), 247 (6), 189 (10), 173 (17), 159 (20), 133 (32), 119 (100), 105 (23), 91 (15), 83 (10), 77 (9).

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (262,39) Ber. C 77,82 H 9,99% Gef. C 77,67 H 9,98%

*cis*-2,5,5,8a-Tetramethyl-1,5,6,7,8,8a-hexahydronaphthalin-1-carbonsäureäthylester (*epi*-**3**). 1,4 g (5,34 · 10<sup>-3</sup> mol) **3** wurden in 30 ml Äthanol mit 600 mg (7,68 · 10<sup>-3</sup> mol) Natriumäthylat äquilibriert. Nach 66 Std. Erhitzen unter Rückfluss war das Gleichgewicht erreicht. Die Zusammensetzung war: 66% **3** und 34% *epi*-**3**. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Äther 9:1 als Eluens wurde *epi*-**3**, welches den grösseren Rf-Wert besitzt, rein isoliert. Ausbeute: 310 mg. Sdp.: 88-94°/0,03 Torr. - UV.: 270 (6960). - IR.: 1735. - NMR.: 5,85-5,75 (*m*; 2 Vinylprotonen an C(3) und C(4)); 4,18 (*q*; *J* = 7 Hz, O-CH<sub>2</sub>-); 3,23-3,07 (*m*; Methinproton an C(1)); 1,88-1,76 (*m*; CH<sub>3</sub>(2)); 1,76-1,1 (*m*; 15 Protonen); 1,32 (*t*; *J* = 7 Hz; CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1,18 (*s*; drei CH<sub>3</sub>-Gruppen; 9 H). - Durch Einstrahlung in das breite Vinylprotonensingulett bei 5,7 ppm wurde das H(1)-Signal bei 3,23-3,07 ppm zu einem *q*-artigen Multiplett und das CH<sub>3</sub>-Signal bei 1,8 erscheint als *d*, mit *J*<sub>CH<sub>3</sub>-2,1</sub> = 1,5 Hz. Einstrahlung bei 1,8 ppm liess das Methinproton an C(1) als eine *d*, mit *J*<sub>1,3</sub> = 2,4 Hz, erscheinen. - MS.: 262 (M<sup>+</sup>, 19), 247 (5), 217 (9), 189 (15), 173 (17), 159 (27), 133 (33), 119 (100), 105 (24), 91 (19), 83 (9), 77 (10).

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (262,39) Ber. C 77,82 H 9,99% Gef. C 78,00 H 10,22%

*cis*, *cis*-3-Methyl-5-(2-methyliden-6,6-dimethyl-cyclohexyliden)-pent-3-en-carbonsäureäthylester (**9**). 600 mg *cis/trans*-**1** wurden in 5 ml Toluol während 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Std. zum Sieden erhitzt. Das Toluol wurde bei ca. 40° abgedampft und das Reaktionsgemisch an mit 10% Silbernitrat imprägniertem Kieselgel mit Hexan/Äther 9:1 chromatographiert. Das Produkt **9**, welches den niedrigen Rf-Wert besitzt, konnte auf diese Weise in über 95proz. Reinheit isoliert werden. - UV.: 255 (18300). - IR.: 1735, 1720 (Schulter). - NMR.: 6,43 (*d* × *m*; *J*<sub>4,5</sub> = 11 Hz; H(4)); 6,1 (*d*; *J*<sub>5,4</sub> = 11 Hz; H(5)); 5,1 (*d* × *t*; *J*<sub>gem</sub> = 3 Hz, *J*<sub>allyl</sub> ~ 1 Hz, Vinylproton der Methylidengruppe); 4,71 (*d*; *J* (gem.) = 3 Hz; Vinylproton der Methylidengruppe); 4,18 (*q*; *J* = 7 Hz; O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3,23 (*s*; CH<sub>2</sub>(2)); 2,42-2,05 (triplettartiges *m*; CH<sub>2</sub>(3)); 1,88 (*d*; *J* ~ 1,5 Hz; CH<sub>3</sub>(3)); 1,82-1,3 (*m*; CH<sub>2</sub>(4') und CH<sub>2</sub>(5')); 1,28 (*t*; *J* = 7 Hz; CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O); 1,1 (*s*; gem. CH<sub>3</sub>). - MS.: 262 (M<sup>+</sup>, 20), 247 (42), 217 (3), 201 (7), 189 (9), 173 (41), 159 (100), 145 (16), 133 (38), 119 (87), 105 (56), 91 (52), 77 (31), 69 (17), 55 (32).

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (262,39) Ber. C 77,82 H 9,99% Gef. C 78,05 H 10,16%

(2,5,5-Trimethyl-1,2,5,6,7,8-hexahydro-2-naphthyl)essigsäureäthylester (**11**). 1 g des Esters **3** wurde in 10 ml N,N-Diäthylanilin während 20<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Std. in einer entgasten Glasbombe im Bombenofen auf 250° ± 5° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung und Destillation bei 80°-85°/0,05 mm wurden 950 mg eines Gemisches erhalten, dessen gas-chromatographisch ermittelte Zusammensetzung 42% **3**, 43% **11** und 15% dreier nicht identifizierter Produkte war. Durch präp. GC. (Apiezon) wurde **11** rein isoliert. Sdp. 80-85°/0,05 Torr. - UV.: 261 (4630) 267 (Schulter, 4550). - IR.: 1735. - NMR.: 5,94 und 5,55 (*A B-q* der Vinylprotonen an C(3) und C(4), *J*<sub>3,4</sub> = 10 Hz); 4,12 (*q*; *J* = 7 Hz, O-CH<sub>2</sub>-); 2,26 (*s*; CH<sub>2</sub>-C(2)); 2,15-1,43 (*m*; 8-Methylenprotonen); 1,27 (*t*; *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>); 1,09 (*s*; CH<sub>3</sub>-C(2)); 1,0 (*s*; gem.-CH<sub>3</sub>). - MS.: 262 (M<sup>+</sup>, 6), 175 (20), 174 (15), 159 (100), 118 (14), 105 (53), 91 (13), 88 (16) 77 (6).

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (262,39) Ber. C 77,82 H 9,99% Gef. C 77,65 H 9,78%

2,5,5,8a-tetramethyl-decalin-1-carbonsäureäthylester (**6** und **7**). 75 mg *epi*-**3** wurden in 10 ml Äthanol gelöst und in Gegenwart von 20 mg 5proz. Pd/C hydriert. Nach Aufnahme von 2 mol Wasserstoff (26 Std.) wurde vom Katalysator abfiltriert, eingengt und bei 90°/0,03 Torr destilliert. - IR. (Film): 1735. - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): keine Vinylprotonen; 4,41-3,93 (zwei *q*; O-CH<sub>2</sub>); 2,45-0,8 (*m*; 28 H); GC. (20 m SF-96 Glaskapillarkolonne) und Vergleich mit authentischen Proben (siehe theoretischen Teil) zeigte die folgende Zusammensetzung: 20% **6**, 41% **7** und 39% eines *cis*-Decalinderivates.

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (266,41) Ber. C 76,64 H 11,35% Gef. C 76,51 H 11,25%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. H. Williams & J. Fleming in «Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie», G. Thiele Verlag Stuttgart. 1968.  
 [2] G. Büchi & H. Wuest, Helv. 54, 1767 (1971).

- [3] L. M. Jackmann & S. Sterhell in 'Application of Nuclear Magnetic resonance spectroscopy in organic chemistry' 2nd Ed. Pergamon Press. 1969.
- [4] G. Stork & A. W. Burgstahler, J. Amer. chem. Soc. 77, 5068 (1955).
- [5] P. A. Stadler, A. Eschenmoser, H. Schinz & G. Stark, Helv. 40, 2191 (1957).
- [6] A. Caliezi & H. Schinz, Helv. 32, 2556 (1949).
- [7] V. Ramamurthy, Y. Buti, Ch. Yang, P. Yang, R. S. H. Liu, J. org. Chemistry, 33, 1247 (1973).
- [8] C. W. Spangler & D. L. Boles, J. org. Chemistry 37, 1020 (1972).
- [9] R. J. Ellis & H. M. Frey, J. chem. Soc. 1964, 4770.
- [10] W. R. Roth & J. König, Ann. 699, 24 (1966).
- [11] P. Van der Burg, Dissertation Leiden, 1970.
- [12] W. von Doering, G. H. Beasley zitiert von M. R. Willcott, R. L. Gargill & A. B. Searls in 'Progress in physical organic Chemistry' Vol. 9, p. 25. Herausgeber A. Streitwieser und R. W. Taft, Interscience Publishers, N. Y. 1972.
- [13] K. Egger, Th. L. L. James, Trans. Farad. Soc. 66, 410 (1970).
- [14] M. Zupan & W. D. Walters, J. Amer. chem. Soc. 86, 173 (1964).
- [15] E. N. Cain & R. K. Solly, J. Amer. chem. Soc. 95, 4791 (1973).
- [16] Private Mitteilung von Dr. D. Bellus.
- [17] H. Heimgartner, H. J. Hansen & H. Schmid, Helv. 55, 1385 (1972).
- [18] V. Ramamurthy & R. S. H. Liu, Tetrahedron Letters 1973, 1393.
- [19] Gy. Frater, Helv. 57, 172 (1974).
- [20] Y. Ishikawa, Bull. chem. Soc. Japan. 36, 1527 (1963).

## 266. Photochemische Umwandlung des Oxims von 3-Oxo-17 $\beta$ -acetoxy- $\Delta^{1,5}$ -androstadien<sup>1)</sup>)

von José Repollés, Francisco Servera und Juan-Julio Bonet

Instituto Químico Sarriá, Barcelona 17, Spanien

(27. IX. 74)

*Summary.* The UV-irradiation of 3-hydroxyimino-17 $\beta$ -acetoxy- $\Delta^{1,5}$ -androstadiene (**13**) is described.

Im Rahmen von Untersuchungen über das photochemische Verhalten von gesättigten und von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketoximen der Steroidreihe beobachteten *Beugelmans et al.* [1] eine ausgeprägte, nicht unbedingt zu erwartende, Photostabilität des Oxims von 1-Dehydrotestosteronacetat (vgl. **1**; *Schema 1*)<sup>2)</sup>.

Während z. B. die Ketoxime von 3-Oxo-5 $\alpha$ -cholestan (**3**) bzw. 3-Oxo- $\Delta^4$ -cholestan (**5**) durch Bestrahlung mit dem ungefilterten Licht eines Hg-Mitteldruckbrenners in bemerkenswert hohen Ausbeuten (je ca. 50%) in die entsprechenden Ketone **4** bzw. **6** umgewandelt wurden [1]<sup>3)</sup>, erhielten *Beugelmans et al.*, wie bereits erwähnt, unter identischen Bedingungen, ausgehend von **1**, das freie Keton **2** nur in einer Ausbeute

<sup>1)</sup> Teilweise vorgetragen am V. IUPAC Symposium on Photochemistry 21.–27. Juli 1974, Enschede, Holland.

<sup>2)</sup> Für einen Überblick über die z. Z. noch nicht zahlreichen und teilweise kontroversen Arbeiten bezüglich UV.-Bestrahlung von Oximen vgl. z. B. *Beugelmans* [1], *Just* [2], *De Mayo* [3] und die dort zitierten Veröffentlichungen.

<sup>3)</sup> Für einen möglichen Reaktionsmechanismus mit einem Oxaziranderivat als Zwischenprodukt, vgl. z. B. [2] [4].