

## REFERENCES

- [1] *M. H. Elmagdi & S. O. Abd Allah*, J. prakt. Chem. 315, 1009 (1973).  
 [2] *M. H. Elmagdi, N. A. J. Kassab, S. M. Fahmy & F. A. El All*, J. prakt. Chem. 316, 177 (1974);  
*M. H. Elmagdi*, Tetrahedron 30, 2791 (1974); *M. H. Elmagdi, D. H. Fleta & M. R. H. Elmoghayar*,  
 Tetrahedron 31, 63 (1975).  
 [3] *W. Ried & K. P. Peuchert*, Liebigs Ann. Chem. 682, 141 (1965).  
 [4] *W. Ried & K. P. Peuchert*, Liebigs Ann. Chem. 682, 136 (1965).  
 [5] *S. Checchi, M. Ridi & P. Papini*, Gazz. chim. ital. 85, 1558 (1955); *H. Dorn & A. Zubeck*, J. prakt.  
 Chem. 313, 969 (1971); *H. Reimlinger, M. A. Reiren & R. Marenyi*, Chem. Ber. 103, 3252  
 (1970); *I. Imbach, R. Jaquier, P. J. L. Vidal*, Bull. Soc. chim. France 1970, 1929; *Y. Mahsumi*,  
 Japan patent 13,640 ('63) [Chem. Abstr. 60, 531 (1964)].

## 215. Intramolekulare Cycloadditionen in der Reihe der Binaphthyle<sup>1)</sup>

von **Yushin Nakamura, Roger Hollenstein, Janos Zsindely und Hans Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Rämistrasse 76, 8001 Zürich

und **Willi E. Oberhänsli**

Forschungsabteilung der *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel

(21. VII. 75)

**Intramolecular cycloadditions of binaphthyl compounds.** *Summary.* Three new bridged ketones, **7**, **8** and **9**, have been isolated in 44%, 3% and 19% yields respectively (*Scheme 2*) by heating 2,2'-bis-allyloxy-1,1'-binaphthyl (**5**) at 215° for 16 hours. These compounds could be epimerized about C(16) by bases, and in particular **9** yielded the new epimer **10**. The structures of the alcohols obtained by reduction of the keto group are also given (*Scheme 2*). The constitution of all compounds was derived from spectroscopic data, chiefly from their <sup>1</sup>H-NMR. spectra (tab. 2, 3 and fig. 1). The assignments were based on the observed long-range coupling constant between H(*endo*)-C(16) and H(*endo*)-C(5) in **7** and **10** and on the analysis of chemical shifts and coupling constants in both the ketones and their derivatives. Moreover, the structures of the compounds investigated have been proved by x-ray analysis of ketone **8** (chap. 3, fig. 2). The thermal conversion of binaphthylether **5** to the bridged ketones proceeds via an intramolecular *Diels-Alder* reaction, followed by *Claisen* rearrangement (*Scheme 8*). On heating, the bis-β-methylallyl ether **20** yielded the ketone **21** and a small amount of the ether **23** (*Schemes 5 and 7*). Ether **23** and binaphthyl monoallyl ether **26** were converted thermally to the bridged ketones **31** (*Scheme 7*) and **27** (*Scheme 6*) respectively. In addition, **26** underwent an intramolecular *ene*-reaction to give the spiroketone **28** (*Schemes 6 and 9*). The structures of these compounds were also established, mainly by analysis of their <sup>1</sup>H-NMR. spectra.

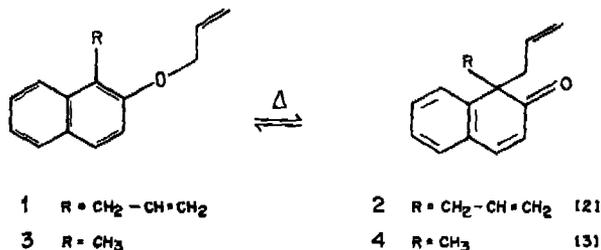
### 1. Thermische Reaktionen von 2,2'-Bis-allyloxy-1,1'-binaphthyl (**5**).

Während Allyl-(1-allylnaphth-2-yl)-äther (**1**) und Allyl-(1-methylnaphth-2-yl)-äther (**3**) beim Erhitzen auf 200° mit den entsprechenden Benzo-cyclohexa-2,4-dienonen **2** bzw. **4** im thermischen Gleichgewicht stehen (*Schema 1*) und Propargyl-(1-alkylnaphth-2-yl)-äther bei Temperaturen von 185–200° eine *Claisen*-Umlagerung (mit Folgereaktionen) eingehen [4], wurde 2,2'-Bis-allyloxy-1,1'-binaphthyl (**5**) beim Erhitzen bis 185° nicht verändert. Auch bei höheren Reaktionstemperaturen wurde nicht das erwartete Bis-benzocyclohexadienon **6** erhalten (*Schema 1*).

16-Stdg. Erhitzen von **5** in Mesitylen auf 215° lieferte drei Produkte **7**, **8** und **9** (44%, 3% bzw. 19% Ausbeute) (*Schema 2*), die chromatographisch getrennt werden

<sup>1)</sup> Teilweise vorgetragen an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 20.10.1973 in Lugano [1].

Schema 1



konnten. Alle drei Produkte besitzen  $M^+$  =  $m/e$  366 wie die Ausgangsverbindung 5. In den IR.-Spektren (KBr) tritt jeweils eine Carbonylabsorption bei 1727, 1718 bzw. 1715  $\text{cm}^{-1}$  auf (nichtkonjugiertes Sechsring-Keton). Behandlung von 7 mit Natronlauge/Dioxan ergab eine Gleichgewichtsmischung von 7 und 8 im Verhältnis 2:3. Die analoge Reaktion von 9 lieferte ein 2:1-Gemisch von 9 und 10 (Schema 2) (10: MS.:  $M^+$  =  $m/e$  366; IR.: 1720  $\text{cm}^{-1}$ ). Bei der Isomerisierung von 7 bzw. 9 in deuteriertem Milieu resultierten die Verbindungen d-7 und d-8 bzw. d-9 und d-10, alle mit  $M^+$  =  $m/e$  367 (kein  $m/e$  366).

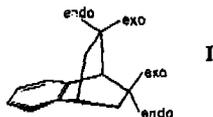
Die UV.-Spektren (Äthanol) der Produkte 7 bis 10 sind untereinander praktisch identisch und im Verlauf sehr ähnlich demjenigen des Eduktes 5, aber mit einer etwa halb so grossen Extinktion. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren<sup>2)</sup> von 7 bis 10 beobachtet man jeweils die Absorptionen von zehn aromatischen, drei vinyllischen (Allylgruppe) und neun aliphatischen Protonen, von denen die O- $\text{CH}_2$ -Gruppe und das benzyllische Brückenkopfproton leicht zuzuordnen sind.

Eine eingehende Analyse der Massen- und Kernresonanz-Spektren folgt in den Abschnitten 2.1 bzw. 2.2. Eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse des Ketons 8 ist im Kap. 3 beschrieben. Da das Keton 7 chemisch mit 8 korreliert werden kann, ist auch dessen Struktur festgelegt. Indirekt dürfen dann auch die Konstitutionen der isomeren Ketone 9 und 10 aufgrund der spektroskopischen Eigenschaften als bewiesen angesehen werden. 7 und 8 repräsentieren 16*exo*- bzw. 16*endo*-Allyl-6,10*b*-äthano-4*a**exo*,5,6,10*b*-tetrahydro-4*H*-dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]pyran-15-on<sup>3)</sup>, 9 und 10 16*endo*- bzw. 16*exo*-Allyl-6,10*b*-äthano-4*a**endo*,5,6,10*b*-tetrahydro-4*H*-dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]pyran-15-on<sup>3)</sup>. 7 und 8 haben somit eine *endo*-ständige Ätherbrücke an C(4a), 9 und 10 eine *exo*-ständige.

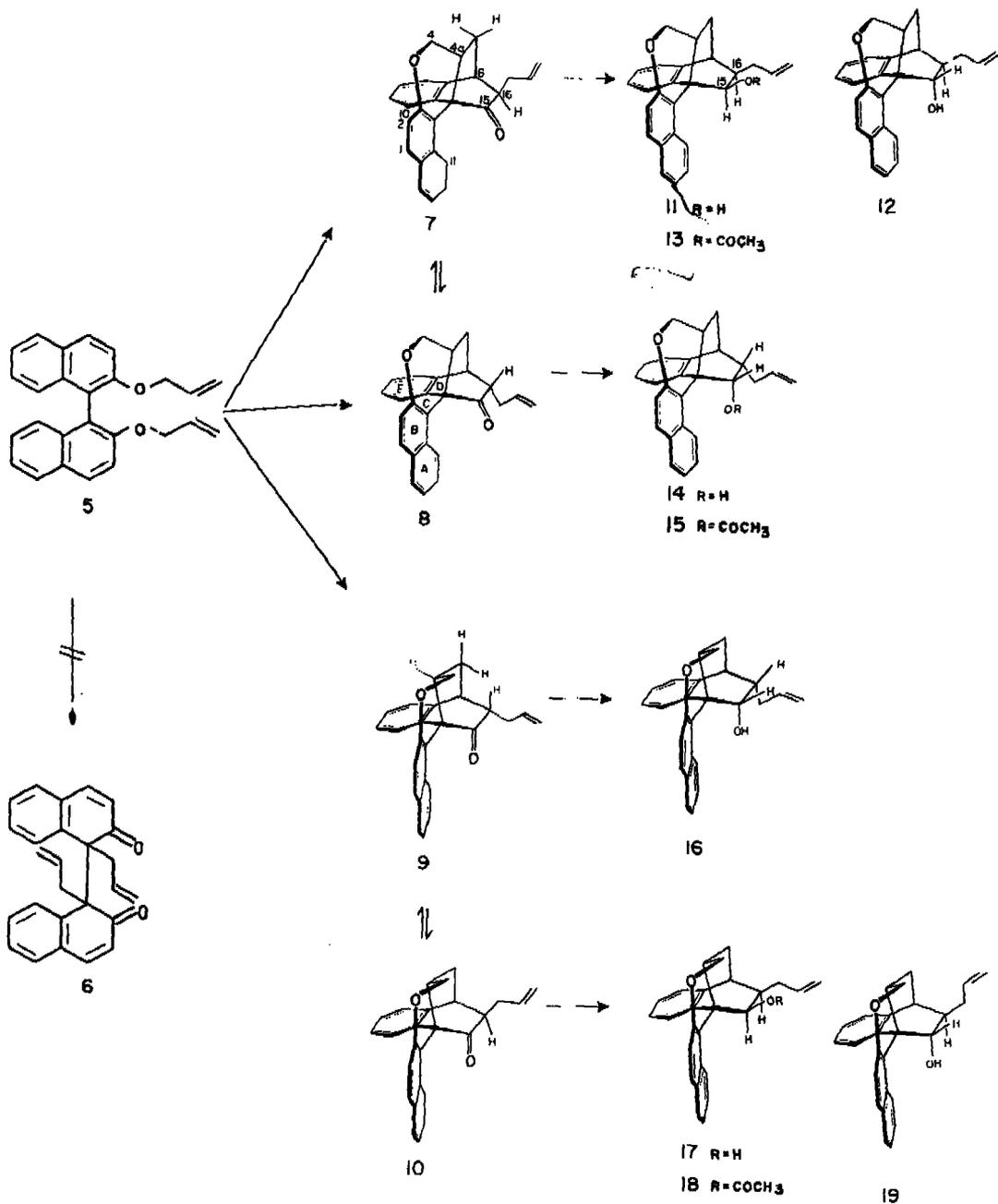
Reduktion des bicyclischen Ketons 7 mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther führte durch stereospezifischen Angriff des Reagens von der weniger abgeschirmten *endo*-Seite ausschliesslich zum 16*exo*-Allyl-15*exo*-hydroxy-6,10*b*-äthano-4*a**exo*,5,6,10*b*-tetrahydro-4*H*-dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]pyran (11) (60%) (Schema 2). Mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  1:1 ent-

2) NMR.-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, bei 100 MHz in  $\text{CDCl}_3$ . Die chemischen Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) sind auf internes Tetramethylsilan = 0 bezogen und in ppm angegeben. *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplet, *q* = Quartett, *m* = Multiplet, *br.* = breit.

3) Betreffend die Bedeutung von *exo* und *endo* s. die nachstehende Formel I.



Schema 2



stand ein Gemisch von **11** und dem *endo*-Alkohol **12** im Verhältnis 3:5<sup>4</sup>). Der Alkohol **11** wurde auch durch sein Acetylderivat charakterisiert. Das Keton **8** gab bei der Reduktion mit oder ohne  $\text{AlCl}_3$ -Zusatz nur den *endo*-Alkohol **14**, der als kristallisiertes Acetylderivat **15** charakterisiert wurde.

$\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  wandelte das überbrückte Keton **9** mit *exo*-ständiger Ätherbrücke in den *endo*-Alkohol **16**, das isomere Keton **10** in ein 2,5:1-Gemisch der *exo*- und *endo*-Alkohole **17** bzw. **19** um.

**2. Strukturzuordnung der isomeren Reaktionsprodukte 7, 8, 9 und 10 und ihrer Derivate.** - 2.1. *Massenspektrometrische Evidenzen.* Die Massenspektren der überbrückten Ketone **7** und **8** sind praktisch identisch. Dasselbe gilt für die Spektren der Isomeren **9** und **10** (Tab. 1). Im *Schema 3* sind die Konstitutionen der wichtigsten

Tabelle 1. *Rel. Intensität wichtiger Pike in den Massenspektren der überbrückten Ketone 7 bis 10*

Masse <i>m/e</i>	366 <sup>a)</sup>	338 <sup>a)</sup>	337 <sup>a)</sup>	297 <sup>a)</sup>	295 <sup>a)</sup>	284	283	282	281
Fragment Verbindung	<i>M</i> <sup>†</sup>	-28	-29	69	-71	-82	-83	-84	-85
<b>7</b>	100	13	11	9	9	40	36	67	79
<b>8</b>	100	10	12	10	11	43	34	39	67
<b>9</b>	100	47		40		66	26	14	21
<b>10</b>	100	55		36		65	26	20	24

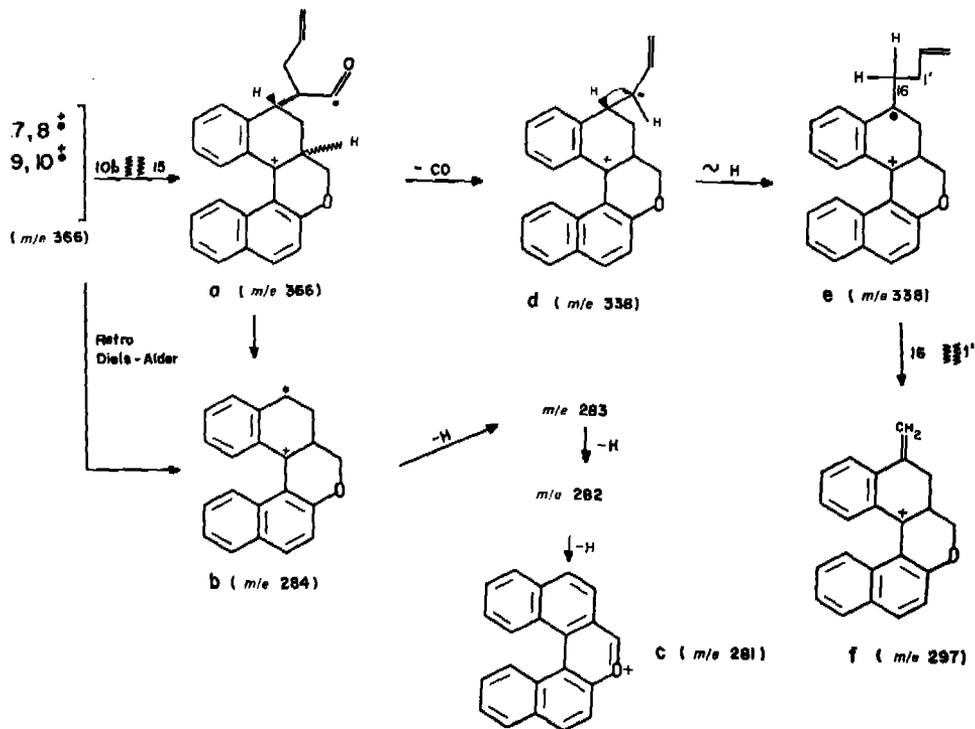
<sup>a)</sup> in den Spektren der an C(16) deuterierten Verbindungen d-**7** bis d-**10** bei um eine Einheit grössere Masse.

Fragment-Ionen in den Spektren von **7** bis **10** wiedergegeben. Ungleich **9** und **10**, zeigen die Isomeren **7** und **8** ein zusätzliches Fragmentierungsmuster, das auf der *cis*-Anordnung des H-Atoms an C(4a) und des C-Atoms 16 beruht (*Schema 4*). Das nach Öffnung der aktivierten Bindung C(10b),C(15) resultierende Ion **g** kann nun wegen der günstigen Anordnung der relevanten Zentren eine H-Verschiebung zum isomeren Fragment-Ion **h** eingehen. *Via* eine *McLafferty*-Umlagerung resultiert **i**, das durch Verlust eines H-Atoms in **c** übergeht. **h** kann noch eine weitere *McLafferty*-Umlagerung erleiden; nach Verschiebung eines H-Atoms und Abspaltung der Formylgruppe entsteht **j**.

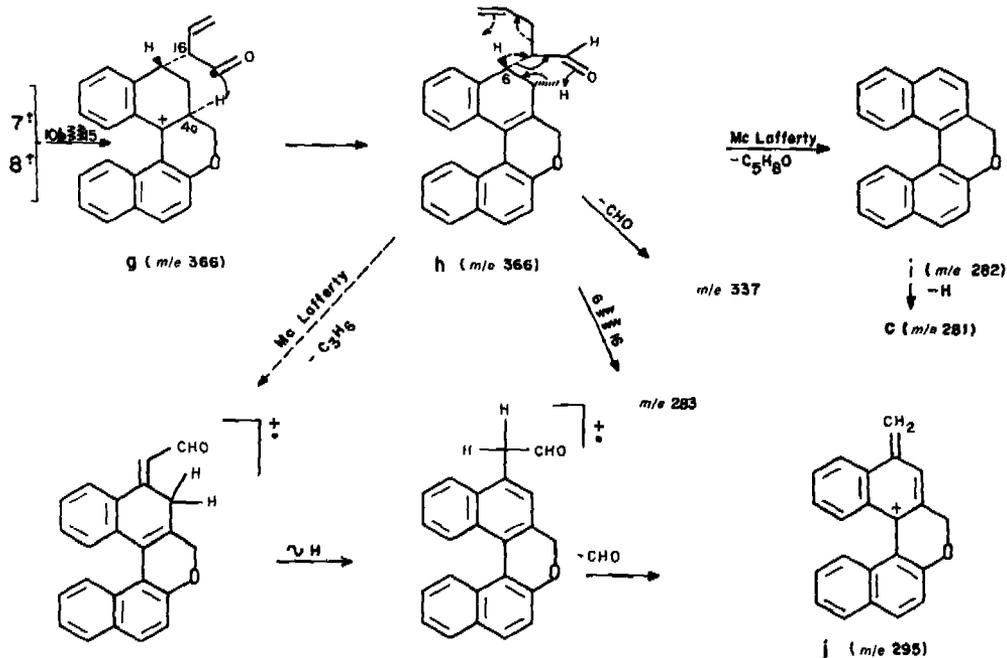
Die Beobachtung, wonach die Massenspektren der Ketone **9** und **10** weder das Fragment-Ion **j** noch den Pik bei *m/e* 337 (**h** - CHO) aufweisen, zeigt, dass die beiden Reihen, **7** und **8** auf der einen und **9** und **10** auf der anderen Seite, sich durch verschiedene Stereochemie des Zentrums 4a unterscheiden (*exo*- bzw. *endo*-ständiges H-C(4a)). Damit in Übereinstimmung steht, dass die Fragment-Ionen *m/e* 282 sowie **c** (*m/e* 281) in den Spektren der Verbindungen der ersten Reihe intensiver sind (zwei Bildungswege, *Schemata 3 und 4*) als in denjenigen der zweiten Reihe (nur ein Bildungsweg, *Schema 3*).

<sup>4)</sup> Betreffend die Beeinflussung der Stereochemie der Reduktion von Ketonen mit komplexen Metallhydriden vgl. [5].

Schema 3



Schema 4



2.2. Analyse der  $^1\text{H-NMR-Spektren}$ . - 2.2.1. Ketone 7, 8, 9, 10. Aus den Protonenspektren (Tab. 2) kann Information über die Struktur der vier isomeren Ketone, insbesondere über die Konfiguration an C(4a) und C(16), erwartet werden, da chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in charakteristischer Weise verschieden sein müssen. Die Zuordnung der im Allgemeinen recht komplizierten NMR-Spektren (neun aliphatische Protonen) zu den vier Verbindungen kann wie folgt getroffen werden.

Zwei der vier Bicyclo[2.2.2]octen-Derivate zeigen eine  $^4J\text{-W-Kopplung}$  zwischen H(*endo*)-C(5) und H-C(16), sodass ihnen die Strukturen 7 und 10 mit *exo*-ständiger

Tabelle 2. NMR.-Spektren der Verbindungen 7, 8, 9 und 10<sup>a)</sup>

	7	8	9	10
H an C(1), H an C(14)	7,80-7,70 <i>m</i>	7,85-7,75 <i>m</i>	7,80-7,70 <i>m</i>	7,80-7,70 <i>m</i>
H an C(11)	6,70 <i>d</i>	6,70 <i>d</i>		
H an C(10)			6,54 <i>d</i>	6,53 <i>d</i>
übrige				
Aromaten	7,30-6,90 <i>m</i>	7,40-6,85 <i>m</i>	7,40-6,85 <i>m</i>	7,40-6,80 <i>m</i>
H an C(2')	6,10-5,70 <i>m</i>	6,10-5,70 <i>m</i>	6,05-5,60 <i>m</i>	6,10-5,65 <i>m</i>
H an C(3')	5,18 br. <i>d</i> ( <i>J</i> = 17)	5,10 br. <i>d</i> ( <i>J</i> = 18)	4,99 br. <i>d</i> ( <i>J</i> = 16)	5,16 br. <i>d</i> ( <i>J</i> = 16)
	5,14 br. <i>d</i> ( <i>J</i> = 10)	5,14 br. <i>d</i> ( <i>J</i> = 9)	5,06 br. <i>d</i> ( <i>J</i> = 9)	5,14 br. <i>d</i> ( <i>J</i> = 12)
H $\beta$ an C(4)	3,960 <sup>b)</sup>	4,02 <i>d</i> $\times$ <i>d</i>	3,70 <i>t</i>	3,732 <sup>b)</sup>
H $\alpha$ an C(4)	3,382 <sup>b)</sup>	3,43 <i>t</i>	4,24 <i>d</i> $\times$ <i>d</i>	4,205 <sup>b)</sup>
H an C(6)	3,468 <sup>b)</sup>	3,48 <i>m</i>	3,50 <i>m</i>	3,503 <sup>b)</sup>
H an C(16) <sup>c)</sup>	2,60-2,40 <i>m</i>	2,80-2,55 <i>m</i>	2,55-2,25 <i>m</i>	2,65-2,40 <i>m</i>
Ha an C(1')	2,89 <i>d</i> $\times$ <i>d</i> $\times$ <i>t</i> <sup>d)</sup>	2,80-2,55 <i>m</i>	2,60-2,30 <i>m</i>	2,81 <i>d</i> $\times$ <i>d</i> $\times$ <i>t</i> <sup>d)</sup>
Hb an C(1')	2,13 br. <i>d</i> $\times$ <i>d</i> <sup>d)</sup>	1,94 <i>m</i>	1,85 <i>d</i> $\times$ <i>d</i> <sup>d)</sup>	2,13 <i>d</i> $\times$ <i>d</i> <sup>d)</sup>
H an C(4a)	2,523 <sup>b)</sup>	2,80-2,50 <i>m</i>	2,40 <i>m</i>	2,361 <sup>b)</sup>
H( <i>exo</i> ) an C(5)	2,486 <sup>b)</sup>	2,39 <i>d</i> $\times$ <i>d</i> $\times$ <i>d</i>	1,38 <i>d</i> $\times$ <i>d</i> $\times$ <i>d</i>	1,532 <sup>b)</sup>
H( <i>endo</i> ) an C(5)	0,970 <sup>b)</sup>	1,19 <i>d</i> $\times$ <i>d</i> $\times$ <i>d</i>	2,15 <i>d</i> $\times$ <i>t</i>	1,913 <sup>b)</sup>

## Kopplungskonstanten (Hz)

	7	8	9	10
<i>J</i> (11, 12)	1,5	1	1	1
<i>J</i> ( $\alpha$ 4, $\beta$ 4)	-10,6 <sup>b)</sup>	10,5	10,5	-10,7 <sup>b)</sup>
<i>J</i> ( $\beta$ 4, 4a)	3,2 <sup>b)</sup>	3,5	10,5	11,6 <sup>b)</sup>
<i>J</i> ( $\alpha$ 4, 4a)	10,8 <sup>b)</sup>	10,5	3,5	3,5 <sup>b)</sup>
<i>J</i> (4a, <i>endo</i> 5)	6,15 <sup>b)</sup>	6	?	10,6 <sup>b)</sup>
<i>J</i> (4a, <i>exo</i> 5)	11,4 <sup>b)</sup>	10	8	8,7 <sup>b)</sup>
<i>J</i> ( <i>endo</i> 5, <i>exo</i> 5)	-12,2 <sup>b)</sup>	12	10	-13,4 <sup>b)</sup>
<i>J</i> ( <i>endo</i> 5, 16)	2	0	0	2
<i>J</i> ( <i>endo</i> 5, 6)	2,2 <sup>b)</sup>	2,5	4,5	4,4 <sup>b)</sup>
<i>J</i> ( <i>exo</i> 5, 6)	2,8 <sup>b)</sup>	3	1,5	1,3 <sup>b)</sup>

a) s. Fussnote 2).

b) Werte aus dem berechneten Spektrum (vgl. Text).

c) Im Spektrum der deuterierten Verbindung nicht vorhanden.

d) Multiplizität aus dem Spektrum der deuterierten Verbindung.

Allylgruppe zugeschrieben werden können. Tauscht man H-C(16) gegen Deuterium aus, so verschwinden zum einen das Signal von H-C(16) und zum andern die Kopplungen von H-C(16) mit H-C(1'), H-C(6) und H(*endo*)-C(5). Mit der Identifizierung von H(*endo*)-C(5) ist es weiter möglich, anhand der Kopplungskonstante von H(*endo*)-C(5) mit dem Proton an C(4a), die Konfiguration dieses Zentrums festzulegen. Die Analyse ergibt entgegengesetzte Konfiguration von **7** und **10**, s. *Schema 2*. Ersatz von H-C(16) durch Deuterium in den zwei verbleibenden Verbindungen **8** und **9** vereinfacht nur die Signale von H-C(1') und H-C(6); die Allylgruppe steht *endo*. Im Spektrum der einen Verbindung beobachtet man eine Absorption bei auffällig hohem Feld (1,19 ppm), die zu H(*endo*)-C(5) von **7** (0,97 ppm) sehr gut passt. Man kann daher annehmen, dass ihr die Struktur **8** zukommt (*endo*-Ätherbrücke wie **7**), was durch die Röntgen-Strukturanalyse (Kap. 3) auch bestätigt wird. Die Kompliziertheit der Spektren, verursacht durch viele Kopplungen und oftmals überlappende Resonanzen, erlaubte nur für **7** und **10** eine vollständige Bestimmung aller für die Konfigurationsermittlung wichtiger Kopplungskonstanten, **8** und **9** wurden so weit wie möglich in Analogie analysiert. In jedem Fall wurden die 16-D-Verbindung herangezogen und wo immer möglich Doppelresonanzexperimente (Spinentkopplung oder INDOOR-Methode) zum Beweis einer Zuordnung ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Das Spektrum von **10** und 16-D-**10** (aliphatische Region) ist in Fig. 1 abgebildet. Die Aromatenregion ist in drei Signalgruppen aufgegliedert, die wie folgt zugeordnet werden können. Die Lage bei 7,9-7,6 ppm ist typisch für *peri*-ständige Protonen in Naphthalinen. Da in allen Verbindungen einschliesslich der durch Reduktion erhaltenen C(15)-Alkohole zwei Resonanzen mit *einer* grossen *ortho*-Kopplung in diesem Bereich liegen, können sie H-C(1) und H-C(14) zugeordnet werden. Das feldhöchste Aromatenproton (6,53 ppm) könnte man aufgrund der Multiplizität (verbreitertes *d*,  $J = 7,6$  Hz) und der chemischen Verschiebung (*ortho* zu Alkoxy) H-C(2) zuordnen, doch kann aus dem *AB*-Dacheffekt des *d* das Proton H-C(1) bei *ca.* 7,7 ppm als Kopplungspartner ausgeschlossen werden. Aus einem Modell von **10** (und **9**) geht nun hervor, dass H-C(10) und H-C(11) durch den jeweils benachbarten aromatischen Ring (E bzw. A) etwa gleich stark abgeschirmt sein könnten. Nimmt man eine Abschirmung von *ca.* 0,6 ppm an, so kommt das *peri*-ständige H-C(11) etwa bei 7,1 ppm, das Benzolproton H-C(10) bei *ca.* 6,5 ppm zu liegen, was mit dem beobachteten Spektrum im Einklang steht.

Ferner beobachtet man bei den Alkoholen **16** und **19** ein Proton bei 8,08 bzw. 8,16 ppm (H-C(11)) und gleichzeitig ein Proton bei 6,72 bzw. 6,52 ppm (H-C(10)). Die Entschirmung von H-C(11), die in allen 15-*endo*-Alkoholen beobachtet wird (siehe auch 2.2.2), kommt durch *Van-der-Waals*-Wechselwirkung zwischen H-C(11) und der räumlich benachbarten OH-Gruppe zustande.

Bei 4,22 bzw. 3,70 ppm absorbieren die Protonen der OCH<sub>2</sub>-Gruppe ( $J(\textit{gem}) = 10,7$  Hz). Die vicinalen Kopplungen mit H-C(4a) betragen für das Proton bei höherer Frequenz 3,5 Hz, für das andere 11,6 Hz. Letzteres lässt auf eine Konformation des 4*H*-Pyranrings mit antiperiplanarer Anordnung von H-C(4a) und H $\beta$ -C(4)<sup>5)</sup> schlies-

<sup>5)</sup> Zur Unterscheidung der beiden C(4)-Protonen wird das zum C(15) *trans*-ständige als H $\alpha$ , das *cis*-ständige als H $\beta$  bezeichnet.

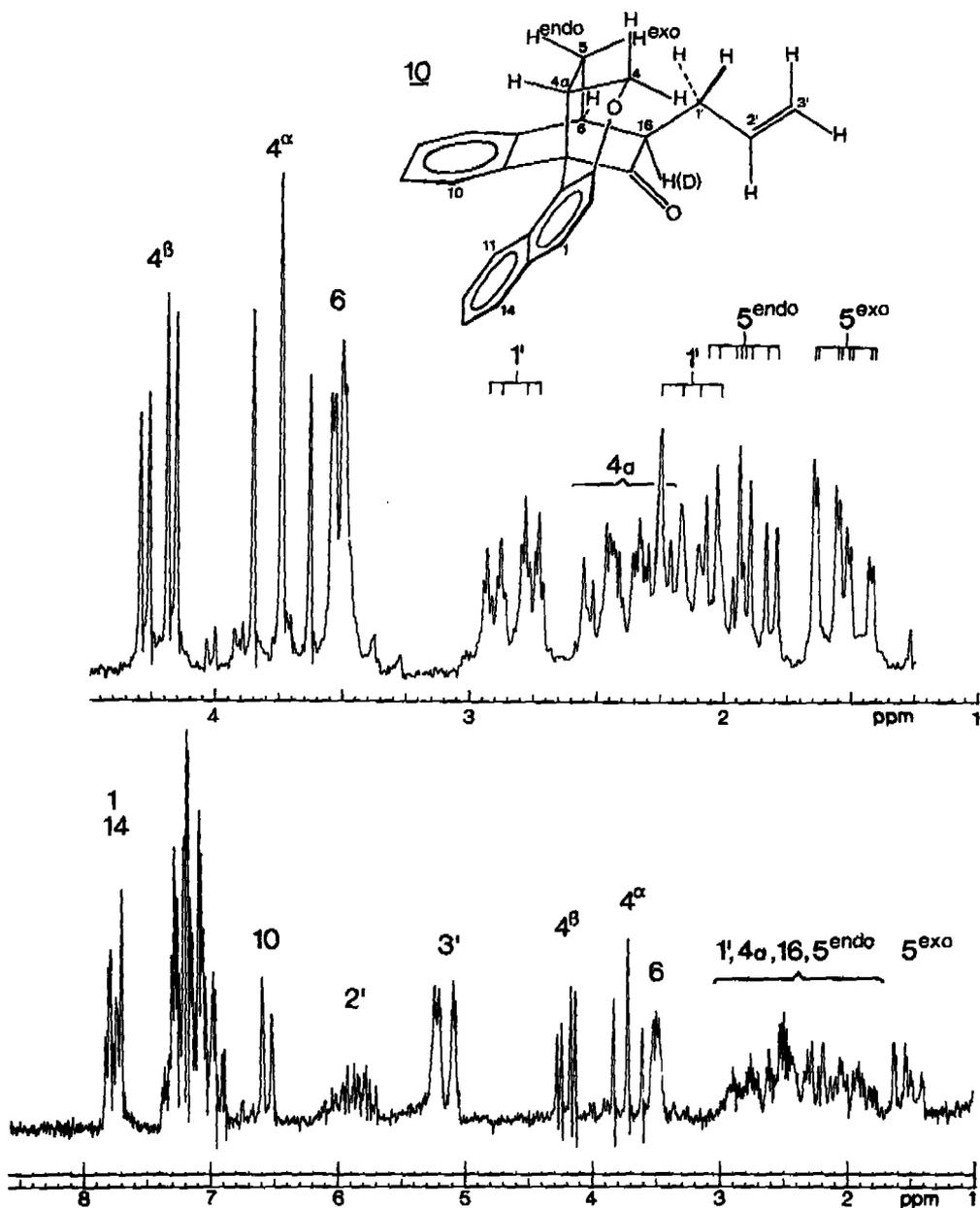


Fig. 1. NMR.-Spektrum (100 MHz;  $CDCl_3$ ) der Verbindung **10**

sen. Das benzyliche Brückenkopfproton  $H-C(6)$  erscheint als  $d \times t$  (4,4/1,3/1,3 Hz) bei 3,50 ppm und lässt sich leicht zuordnen. Beim Bestrahlen dieser Resonanz im Spektrum von 16-D-**10** verschwinden die Aufspaltungen von 4,4 Hz und 1,3 Hz in den Signalen von  $H(\text{endo})-C(5)$  (1,92 ppm) bzw.  $H(\text{exo})-C(5)$  (1,52 ppm). Die diastereotopen Methylenprotonen an  $C(1')$  bilden ein weiter aufgespaltenes  $AB$ -System

bei 2,81 und 2,31 ppm, was durch Bestrahlung der Vinylprotonen belegt wird. Für H-C(4a) verbleibt die sehr komplizierte Resonanz bei 2,37 ppm. Zur exakten Bestimmung der spektralen Parameter wurde das Spektrum des Sechsspinn-Systems H-C(6), H(*endo*)-C(5), H(*exo*)-C(5), H-C(4a), H $\alpha$ -C(4), H $\beta$ -C(4) von 16-D-10 mit einem LAOKOON-III-Programm simuliert und die Parameter iterativ verbessert. Aus dem Spektrum von 10 selbst können  $\delta$  H-C(16),  $J(16,1')$  und  $J(16,endo\ 5)$  entnommen werden, während  $J(16,6)$  nur abgeschätzt werden kann. In der Tab. 2 sind berechnete und direkt abgelesene Daten gemeinsam aufgeführt.

Das Spektrum des Ketons 9 mit *endo*-ständiger Allylgruppe ist zwischen 8 und 3 ppm nahezu identisch mit dem von 10, unterhalb 3 ppm jedoch etwas weniger übersichtlich, da die Protonen an C(1') bei höherem Feld absorbieren. Die Kopplungen von H(*endo*)-C(5) bzw. H(*exo*)-C(5) lassen sich aber trotzdem mit hinreichender Genauigkeit dem Spektrum von 16-D-9 entnehmen (s. Tab. 2).

Die Zuordnung der Aromatenprotonen im Spektrum von 7 und 8 (Ätherbrücke *endo*-ständig) weicht von derjenigen bei 9 und 10 dahingehend ab, dass die Resonanz bei höchstem Feld von H-C(11) stammt. Anhand eines Modelles sieht man, dass H-C(11) in den abschirmenden Bereich des Carbonyl-Anisotropiekegels zu liegen kommt. Die Abschirmung (*ca.* 1 ppm), für die in der Literatur bislang wenig eindeutige Beispiele vorliegen, entfällt bei den C(15)-Alkoholen 11, 12 und 14 (s. Kap. 2.2.2). Das Sechsspinn-System von 16-D-7 wurde ebenfalls simuliert und die nach einer «Analyse 1. Ordnung» abgelesenen Parameter iterativ verbessert. (Tab. 2).

Das NMR.-Spektrum des überbrückten Ketons 8 ist erwartungsgemäss sehr ähnlich demjenigen von 7 (Tab. 2). Im Spektrum von 16-D-8 erkennt man das *t* von H-C(6) bei 3,48 ppm ( $J = 3$  Hz) und das *t* von H $\alpha$ -C(4) bei 3,41 ppm ( $J = 11$  Hz). Bei 2,38 ppm liegt das Signal von H(*exo*)-C(5), dem folgende Kopplungskonstanten entnommen werden können:  $J(gem) = 12$  Hz,  $J(exo\ 5,4a) = 10$  Hz,  $J(exo\ 5,6) = 3$  Hz. Die relativen Lagen von H(*exo*)-C(5) und H-C(4a) sind gegenüber 7 vertauscht. Das Signal von H(*endo*)-C(5) mit Zentrum bei 1,19 ppm lässt sich als  $d \times d \times d$  ( $J(gem) = 12$  Hz,  $J(endo\ 5,4a) = 6$  Hz,  $J(endo\ 5,6) \approx 2,5$  Hz) interpretieren.

Auffälliges Merkmal der Spektren von 7 und 8 ist die Hochfeldlage von H(*endo*)-C(5) bei 0,97 bzw. 1,19 ppm, während in 10 und 9 dieses Proton bei 1,91 bzw. 2,15 ppm absorbiert. Der Unterschied zwischen den H(*endo*)-C(5)-Resonanzen in den Spektren der C(4a)-Epimerenpaare 7, 10 und 8, 9 von *ca.* 1 ppm setzt sich aus dem Einfluss der CH<sub>2</sub>-Gruppe 4<sup>6)</sup> in 7 und 8 und einer Entschirmung von H(*endo*)-C(5) in 9 und 10 zusammen, die als Folge einer Verdrillung der C(6), C(5), C(4a), C(10b)-Brücke resultiert (s. 3.3).

Der Beitrag der Anisotropie des Benzolringes an die chemische Verschiebung von H(*endo*)-C(5) kann anhand der Spektren von 8 und 9 besser abgeschätzt werden als aus den Spektren von 7 und 10, da die *exo*-ständige Allyl-Seitenkette die Verschiebungen der beiden C(5)-Protonen beeinflusst. Man findet -0,2 bis -0,25 ppm (H(*endo*)-C(5) von 8 - H(*exo*)-C(5) von 9, resp. H(*endo*)-C(5) von 9 - H(*exo*)-C(5) von 8).

Betrachtet man die Kopplungskonstanten im Bicyclo[2.2.2]octen-System der untersuchten vier isomeren Ketone, so fällt auf, dass bei 7 und 8 die Protonen

<sup>6)</sup> Vgl. die Verhältnisse bei Dibenzobicyclo[2.2.2]octadien [6] und seinen Derivaten [7].

H(*exo*)-C(5) und H(*endo*)-C(5) mit H-C(6) sehr ähnlich, mit H-C(4a) aber deutlich verschieden koppeln, während bei **9** und **10** die Verhältnisse sich gerade umdrehen. Dieser Befund kann so interpretiert werden, dass das Gerüst bei **7** und **8** nur sehr wenig verdrillt ist. Tatsächlich beträgt der röntgenographisch an der Verbindung **8** bestimmte Torsionswinkel in der Brücke C(6)[C(5)C(4a)]C(10b) lediglich 2,5°. In **9** und **10** dagegen können die beobachteten Kopplungskonstanten  $J(\textit{endo} 5, 6)$ ,  $J(\textit{exo} 5, 6)$ ,  $J(\textit{endo} 5, 4a)$  und  $J(\textit{exo} 5, 4a)$  mit den bekannten *Karplus*-Kurven nur dann erklärt werden, wenn eine stärkere Verdrillung der Brücke (10–20°) angenommen wird, so dass H(*endo*)-C(5) nach H-C(6) gedreht wird und jetzt nicht mehr koplanar mit H-C(4a) liegt. Die Ursache dieser Torsion liegt wahrscheinlich in sterischen Wechselwirkungen zwischen H-C(10) und Ring A einerseits, H-C(11) und Ring E andererseits. Die chemischen Verschiebungen dieser beiden Protonen deuten ja ebenfalls auf grosse Nähe zu den Benzolringen A bzw. E hin.

2.2.2. *Alkohole 11, 12, 14, 16, 17 und 19 und Acetate 13, 15 und 18.* Im Spektrum des *exo*-Alkohols **11** fallen folgende Veränderungen gegenüber dem des zugehörigen Ketons **7** auf: H-C(11) erfährt keine Abschirmung durch die Carbonylgruppe mehr und absorbiert zusammen mit H-C(1) und H-C(14) zwischen 7,9 und 7,6 ppm (Tab. 3), H-C(6) erscheint bei höherem Feld (~3,1 ppm) und überlappt mit H-C(4a), das bei tieferem Feld liegt als im Keton **7**. H(*endo*)-C(5) ist um ca. 0,3 ppm nach höherem Feld verschoben. Als zusätzliche Signale treten das Hydroxylproton (aufgrund der Integration zwischen 3,4 und 2,0 ppm) und H(*endo*)-C(15) auf, das mit der Resonanz der C(3')-Protonen (5,3–4,95 ppm) überlappt. – Im O-Acetat **13** hingegen ist H-C(15) abgetrennt bei 6,09 ppm. Die Kopplungskonstanten  $J(15, \textit{endo} 16)$  beträgt 10 Hz und beweist die *cis*-Anordnung von H-C(15) und H-C(16). Die Acetylgruppe gibt ein Signal bei 1,60 ppm.

Das Spektrum des epimeren *endo*-Alkohols **12** ist an einigen Stellen deutlich von demjenigen von **11** verschieden. H-C(11) ist, wie bereits in 2.2.1 erwähnt, wegen der Nähe der Hydroxylfunktion stark nach tieferem Feld verschoben (8,33 ppm). H-C(15) erscheint als 4-Hz-*d* bei 3,58 ppm und belegt die *trans*-Anordnung von H-C(15) und H-C(16). H-C(4a) absorbiert in der gleichen Region wie im Keton **7**, die OH-Gruppe bei 1,86 ppm.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass die Spektren der Reaktionsprodukte **11**, **12** und **13** die für **7** abgeleitete Konfiguration bestätigen. Das Spektrum des Alkohols **14** (aus Keton **8**) ist dem von **12** sehr ähnlich, namentlich in der Aromatenregion. H(*exo*)-C(15) absorbiert bei 4,04 ppm als *d* mit  $J = 8$  Hz.

Von **9** und **10** sind die Alkohole **16** bzw. **19** mit *exo*-ständiger Ätherbrücke abgeleitet. Die Aromatenregion ihrer NMR.-Spektren zeigt wiederum ein nach tiefem Feld verschobenes H-C(11). In **17** und **18** mit *exo*-ständiger OH- bzw. OCOCH<sub>3</sub>-Gruppe ist dieser Bereich wie bei **11** gegliedert. Das (verbreiterte) *d* bei ca. 6,7 ppm in den Spektren von **16**, **17**, **18** und **19** stammt also von H-C(10).

Die *endo*-Stellung der Allylgruppe im Alkohol **16**, und damit auch im Keton **9**, lässt sich direkt aus der beobachteten 10-Hz-Kopplung von H-C(15) (4,22 ppm) und H-C(16) ableiten, da die Lage der OH-Gruppe mit Hilfe der Verschiebung von H-C(11) als *endo* festgelegt wurde. Das OH-Signal erscheint bei 1,37 ppm. In **19** beträgt  $J(15, 16)$  7 Hz. Bemerkenswerterweise erscheinen beide C(4)-Protonen bei 4,18 ppm und zeigen gleiche Kopplung von 7 Hz mit H-C(4a). Eine weitere Stütze

Tabelle 3. NMR-Spektren der Alkohole 11, 12, 14, 16, 17, 19 und der Acetate 13 und 18<sup>a)</sup>

	11	12	13	14	16	19	17	18
aromat.	7,85-7,65 m (3H)	8,40-8,25 m (1H)	7,80-7,55 m (3H)	8,40-8,25 m (1H)	8,20-7,90 m (1H)	8,25-8,10 m (1H)	7,90-7,60 m (3H)	7,75-7,60 m (3H)
	7,50-6,90 m (7H)	7,80-7,65 m (2H)	7,35-6,90 m (7H)	7,80-7,60 m (2H)	7,85-7,60 m (2H)	7,85-7,65 m (2H)	7,40-6,85 m (6H)	7,35-6,85 m (6H)
		7,35-7,00 m (7H)		7,35-7,00 m (7H)	7,40-6,85 m (6H)	7,45-6,85 m (6H)	6,71 d (J = 7) (1H)	6,70 d (J = 7) (1H)
					6,72 d (J = 8) (1H)	6,75 d (J = 8) (1H)		
H an C(2')	6,20-5,70 m	6,10-5,65 m	6,00-5,55 m	6,10-5,65 m	6,05-5,65 m	6,20-5,70 m	6,15-5,70 m	6,05-5,55 m
2H an C(3')	5,25-4,95 m	5,10 br. d (J = 18)	5,09 br. d (J = 18)	5,07 br. d (J = 18)	5,15-4,85 m	5,30-4,80 m	5,12 br. d (J = 18)	5,05 br. d (J = 17)
		5,04 br. d (J = 9)	5,05 br. d (J = 10)	5,02 br. d (J = 10)			5,07 br. d (J = 10)	5,02 br. d (J = 11)
		3,82 d x d (J = 10, J = 3)	3,86 d x d (J = 10, J = 3)	3,84 d x d (J = 10, J = 3)			4,81 t (J = 10)	4,60 t (J = 11)
H $\beta$ an C(4)	3,88 d x d (J = 10, J = 3)	3,20 t (J = 10)	3,26 t (J = 10)	3,22 t (J = 10)	4,30-4,00 m	4,24 d (J = 8)		4,17 d x d (J = 11, J = 5)
H $\alpha$ an C(4)								
H an C(6)	3,20-3,00	3,10-2,95 m	3,10-2,75 m	3,12-3,00 m	3,20-3,15 m	3,40-3,10	3,15-3,00 m (J = 4)	3,20-3,05 m
H an C(16)	3,20-3,00	2,60-2,00	2,60-2,00	2,60-1,70	2,60-1,50	2,80-2,10	2,83-1,55	2,40-1,50
2H an C(1')	2,75-2,10	2,60-2,00	2,60-2,00	2,60-1,70	2,60-1,50	2,60-2,10 m	2,67 d x d (J = 14, J = 6)	2,40-1,50
							2,32 d x d (J = 14, J = 6)	
H an C(4a)	3,20-3,00	2,60-2,00	3,18-2,75	2,60-1,70	2,60-1,50	2,05-1,25		2,40-1,50
H(=O) an C(5)	2,75-2,10	2,00-1,70	2,60-2,00	2,60-1,70	1,40-1,05	2,05-1,25		2,40-1,50
H(=O) an C(5)	0,80-0,50 m	0,75-0,40 m	0,80-0,50 m	0,80-0,50 m	2,60-1,50	2,05-1,25		2,40-1,50
H an C(15)	5,15-4,95 m	3,58 d (J = 4)	6,09 d (J = 10)	4,04 br. d (J = 8)	4,22 d (J = 10)	3,92 d <sup>b)</sup> (J = 7)		6,25-6,10 m
OH oder OCOCH <sub>3</sub> an C(15)	3,20-3,00	2,00-1,70	1,36 s (CH <sub>3</sub> )	2,60-1,70	1,37 s	1,43 s		1,68 s (CH <sub>3</sub> )

a) s. Fussnote 2); Kopplungskonstanten in Hz; wenn keine Multiplizität angegeben, Signal nicht direkt lokalisierbar.

b) s im Spektrum der entsprechenden 16-D-Verbindung.

für die *exo*-Lage der Ätherbrücke in den Ketonen **9** und **10** liefert das Spektrum des Alkohols **17**. Man beobachtet nämlich das Triplett von  $H\beta$ -C(4) *ca.* 1 ppm tiefer (4,80 ppm) als in allen andern Verbindungen, sodass die Reihenfolge der Verschiebungen von  $H\alpha$ -C(4) und  $H\beta$ -C(4) vertauscht wird. Dies lässt sich durch die grosse Nähe der *exo*-OH-Gruppe zu  $H\beta$ -C(4) bei *exo*-Konfiguration der Ätherbrücke erklären. Im Acetylderivat **18** ist dieser Effekt etwas kleiner. Dafür kann man im Signal von H-C(15) bei 6,17 ppm neben der vicinalen auch eine weittragende Kopplung feststellen, die als  $J(15,endo4a)$  betrachtet werden muss.

**Zusammenfassung:** Die NMR.-spektroskopische Analyse erlaubt somit eine recht sichere Ableitung der kompletten Strukturformel der vier überbrückten Ketone und ihrer Derivate.

**3. Röntgen-Kristallstruktur-Analyse von 16endo-Allyl-6, 10b-äthano-4aexo, 5,6,10b-tetrahydro-4H-dinaphto[2,1-b; 1',2'-d]pyran-15-on (8).** - 3.1. *Kristalldaten.* Prismatische farblose Kristalle konnten durch Kristallisation aus Chloroform-Äthanol erhalten werden. Einige der wichtigsten Kristallkonstanten<sup>7)</sup> sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tabelle 4. Kristallkonstanten von  $C_{26}H_{22}O_2$  (8)

Raumgruppe		$P2_1/c$ (monoklin)	
<i>a</i>	$8,561 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$\alpha$	$90^\circ$
<i>b</i>	$9,068 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$\beta$	$106,82^\circ \pm 0,1^\circ$
<i>c</i>	$26,048 \pm 0,015 \text{ \AA}$	$\gamma$	$90^\circ$
$\rho_{\text{ber.}}$	$1,27 \text{ g/cm}^3$	$\rho_{\text{gem.}}$	$1,26 \text{ g/cm}^3$
<i>V</i>	$1935,6 \text{ \AA}^3$	<i>n</i>	4

**3.2. Intensitätsmessungen und Strukturbestimmung.** Zur Intensitätsmessung wurde ein  $0,5 \times 0,5 \times 0,5$  mm grosses Kristallfragment in eine *Lindemann*-Kapillare eingeschlossen. Die Beugungsintensitäten wurden mit  $Mo-K\alpha$  Strahlung bestimmt<sup>7)</sup>. Diese Messungen ( $\Omega$ -scan) erfolgten von  $H = 0-15^\circ$  mit Differenzfiltern und von  $15-22^\circ$  mit  $\beta$ -Filtern. Von insgesamt 2362 gemessenen Reflexen zeigten 1928 Reflexe eine Intensität von mehr als dem doppelten der Standardabweichung der Messung und wurden als beobachtet angenommen. -- Die Intensitäten wurden mit den *Lorentz*- und *Polarisations*-Korrekturen versehen. Absorptionseffekte konnten vernachlässigt werden.

Die Strukturbestimmung erfolgte mit Hilfe des symbolischen Additionsverfahrens [8]. Es wurden anfänglich die Vorzeichen von 335 *E*-Werten ( $E > 1,5$ ) bestimmt. Die nachfolgende *E*-Wert-*Fourier*-Berechnung ergab bereits 27 der 28 gesuchten C, O-Atomlagen. Eine zusätzliche Differenz-*Fourier*-Berechnung ergab die fehlende C-Atomlage.

Die Verfeinerung der Atomkoordinaten erfolgte unter Einschluss aller beobachteten Reflexe nach der Methode der kleinsten Quadrate. Nach 11 Verfeinerungsrunden ergab sich ein *R*-Wert von 4,4%. Die 4 letzten Runden erfolgten mit anisotropen Temperaturfaktoren, wobei die berechneten Wasserstofflagen als konstante Parameter mitgeführt wurden.

**3.3. Resultate.** In Fig. 2 ist der Formel der untersuchten Molekel die räumliche Darstellung in Form einer Stereoprojektion gegenübergestellt. (In dieser Projektion sind die beiden Sauerstoffatome schwarz eingezeichnet. Die Wasserstoffatome wur-

<sup>7)</sup> Die Bestimmung der Elementarzellkonstanten und die Intensitätsmessungen erfolgten mit einem *Hilger & Watts*-Vierkreisdiffraktometer Y 290/PDP-8.

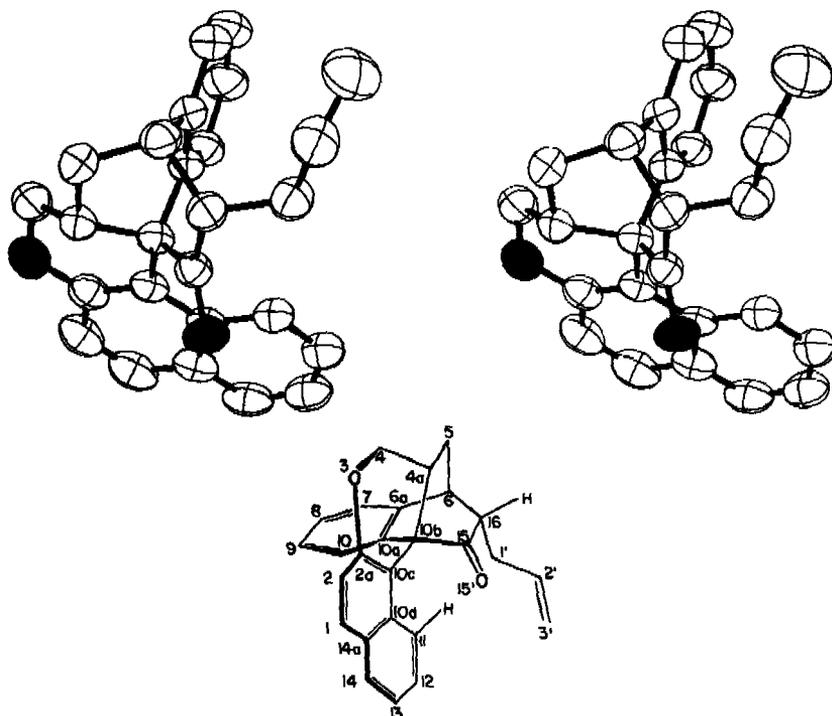


Fig. 2. Stereoprojektion und Numerierungsschema der Verbindung 8

den, um die Abbildung übersichtlich zu gestalten, weggelassen.) Bindungslängen und Bindungswinkel finden sich in Tab. 7 und 8.

Die Bindungslängen in der Molekel entsprechen, innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung, Normalwerten. Die Bindungslängen in den Ringen A, B und E ergeben einen Durchschnittswert von 1,397 Å was etwa dem Normalwert der benzenischen Doppelbindung entspricht. Die relativ grossen Abweichungen einzelner Bindungslängen von diesem Mittelwert zeigen allerdings, dass die angegebenen Standardabweichungen, erhalten aus der blockdiagonalen kleinsten Quadrateverfeinerung, zu klein sind.

Bei den Bindungswinkeln zeigt der C(4a)–C(10b)–C(15) Winkel eine starke signifikante Abweichung vom Normalwert.

Die Verbindung 8 ist ein Benzo-bicyclo[2.2.2]octen-Derivat. Durch Kristallstrukturanalysen wurde gezeigt, dass in der Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäure [9] sowie im Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-endo-dicarbonsäure-anhydrid [10] keine Verdrillung des Skelettes vorhanden ist. Im Falle des Bicyclooctens kann eine solche in Abwesenheit von äusseren sterischen Wechselwirkungen auch kaum erwartet werden. Abweichungen vom normalen unverdrillten Zustand können in solchen Systemen durch Berechnen von Torsionswinkeln [11] untersucht werden. In der Verbindung 8 sind dies die folgenden Winkel:

[C(6)[C(16)C(15)]C(10b)]	= - 11,8°
[C(6)[C(5)C(4a)]C(10b)]	= - 2,5°
[C(6)[C(6a)C(10a)]C(10b)]	= + 1,2°

Tabelle 5. *Koordinaten der Atome (Standardabweichung  $\times 10^4$ )*

Atom	x	y	z
C(1)	0,4310 (3)	0,2824 (3)	0,1861 (1)
C(2)	0,5332 (3)	0,3564 (3)	0,2277 (1)
C(2a)	0,6642 (3)	0,4394 (3)	0,2191 (1)
C(4)	0,8805 (3)	0,6083 (3)	0,2586 (1)
C(4a)	0,9685 (3)	0,5471 (2)	0,2208 (1)
C(5)	1,1134 (3)	0,6426 (3)	0,2172 (1)
C(6)	1,0932 (3)	0,6869 (3)	0,1582 (1)
C(6a)	0,9343 (3)	0,7666 (2)	0,1385 (1)
C(7)	0,9131 (3)	0,9127 (3)	0,1212 (1)
C(8)	0,7596 (4)	0,9741 (3)	0,1067 (1)
C(9)	0,6255 (3)	0,8930 (3)	0,1095 (1)
C(10)	0,6452 (3)	0,7460 (3)	0,1266 (1)
C(10a)	0,7996 (3)	0,6839 (2)	0,1408 (1)
C(10b)	0,8398 (3)	0,5291 (2)	0,1639 (1)
C(10c)	0,6935 (3)	0,4449 (2)	0,1700 (1)
C(10d)	0,5785 (3)	0,3739 (2)	0,1253 (1)
C(11)	0,5873 (3)	0,3856 (3)	0,0719 (1)
C(12)	0,4761 (3)	0,3147 (3)	0,0299 (1)
C(13)	0,3509 (3)	0,2297 (3)	0,0391 (1)
C(14)	0,3362 (3)	0,2190 (3)	0,0894 (1)
C(14a)	0,4481 (3)	0,2903 (3)	0,1338 (1)
C(15)	0,9491 (3)	0,4473 (2)	0,1357 (1)
C(16)	1,0838 (3)	0,5432 (3)	0,1261 (1)
C(1')	1,0529 (3)	0,5657 (3)	0,0656 (1)
C(2')	1,1862 (3)	0,6501 (3)	0,0519 (1)
C(3')	1,1674 (4)	0,7765 (4)	0,0274 (1)
O(3)	0,7589 (2)	0,5072 (2)	0,2648 (1)
O(15')	0,9399 (2)	0,3160 (2)	0,1265 (1)

Neben zwei kleinen Winkeln findet man einen deutlich erhöhten von  $11,8^\circ$ . Ebenso auffallend ist der stark unter die Norm ( $\sim 109^\circ$ ) verkleinerte Bindungswinkel C(4a)–C(10b)–C(15) von nur  $98,2^\circ$ . Die durch diese beiden Abweichungen angezeigte Verdrehung ist mit grosser Wahrscheinlichkeit auf eine sterische Hinderung zwischen der Ketogruppe des Bicycloocten-Systems und dem Ring A zurückzuführen. Die Abstände C(11)–O(15') und O(15')–|H–C(11)| betragen nur  $3,00 \text{ \AA}$  bzw.  $2,63 \text{ \AA}$  und sind wesentlich kürzer als entsprechende *van der Waals'*-Distanzen.

Wie die Berechnungen bester Ebenen durch ausgesuchte Atomgruppen zeigen, liegt Ring C als verzerrter Halbsessel vor. Die Atome C(10b), C(10c), C(2a) und O(3) liegen in einer Ebene, während C(4a) und C(4)  $0,54 \text{ \AA}$  über bzw.  $0,23 \text{ \AA}$  unterhalb dieser Ebene liegen.

Tabelle 6. *Anisotrope Temperaturfaktoren*

$$T = \exp(-B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{23}hk + B_{13}hl + B_{12}hk)$$

Atom	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>23</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>12</sub>
C(1)	0,0180	0,0171	0,0036	0,0048	0,0080	0,0023
C(2)	0,0208	0,0186	0,0028	0,0045	0,0085	0,0065
C(2a)	0,0183	0,0119	0,0021	0,0015	0,0055	0,0064
C(4)	0,0234	0,0131	0,0019	-0,0002	0,0049	0,0031
C(4a)	0,0173	0,0103	0,0016	0,0003	0,0027	0,0022
C(5)	0,0187	0,0135	0,0017	-0,0012	0,0018	-0,0032
C(6)	0,0160	0,0119	0,0019	-0,0008	0,0030	-0,0045
C(6a)	0,0180	0,0101	0,0016	-0,0006	0,0029	-0,0032
C(7)	0,0237	0,0108	0,0021	0,0002	0,0032	-0,0044
C(8)	0,0278	0,0106	0,0026	0,0017	0,0024	0,0021
C(9)	0,0217	0,0117	0,0028	0,0009	0,0021	0,0082
C(10)	0,0183	0,0113	0,0022	0,0004	0,0024	0,0043
C(10a)	0,0163	0,0094	0,0016	-0,0000	0,0027	0,0015
C(10b)	0,0146	0,0093	0,0017	0,0002	0,0031	0,0010
C(10c)	0,0155	0,0094	0,0019	0,0011	0,0043	0,0025
C(10d)	0,0134	0,0093	0,0023	0,0015	0,0039	0,0029
C(11)	0,0153	0,0115	0,0022	0,0002	0,0028	0,0004
C(12)	0,0163	0,0139	0,0025	-0,0002	0,0017	-0,0005
C(13)	0,0174	0,0151	0,0032	-0,0012	0,0017	-0,0029
C(14)	0,0144	0,0132	0,0039	0,0016	0,0038	-0,0038
C(14a)	0,0150	0,0116	0,0030	0,0024	0,0054	0,0018
C(15)	0,0139	0,0104	0,0016	0,0002	0,0022	0,0018
C(16)	0,0139	0,0125	0,0017	-0,0006	0,0027	-0,0019
C(1')	0,0171	0,0155	0,0019	-0,0012	0,0042	-0,0047
C(2')	0,0176	0,0200	0,0023	-0,0008	0,0054	-0,0068
C(3')	0,0270	0,0212	0,0035	0,0020	0,0089	-0,0085
O(3)	0,0253	0,0158	0,0020	0,0009	0,0069	0,0036
O(15')	0,0190	0,0099	0,0024	-0,0012	0,0047	0,0013

Im Kristall betragen die kürzesten intermolekularen Abstände der schweren Atome 3,42 Å, was darauf hindeutet, dass keine nennenswerten intermolekularen sterischen Wechselwirkungen, verursacht durch Packungseffekte, auftreten.

**4. Thermische Reaktionen von 2, 2',-Bis-(β-methylallyloxy)-1, 1'-binaphthyl (20).** - 46Stdg. Erhitzen von **20** in Mesitylen auf 210° gab ein komplexes Produktgemisch, das chromatographisch in die folgenden Komponenten aufgetrennt werden konnte: **21** (30%), **22** (4,5%), **23** (10%) und 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (**23**, R = H) (12%) (*Schema 5*).

Die Strukturen 16endo- bzw. 16exo-(β-Methylallyl)-4aexo-methyl-6,10b-äthano-4aexo,5,6,10b-tetrahydro-4H-dinaphtho[2,1-b:1',2'-d']-pyran-15-on für die kristal-

Tabelle 7. Bindungslängen (Å) mit Standardabweichungen  $\times 1000$ 

Atome	Länge	Atome	Länge
C(1) - C(2)	1,357 (4)	C(10) - C(10a)	1,385 (4)
C(1) - C(14a)	1,412 (4)	C(10a) - C(10b)	1,527 (3)
C(2) - C(2a)	1,420 (4)	C(10b) - C(10c)	1,513 (3)
C(2a) - C(10c)	1,373 (3)	C(10b) - C(15)	1,538 (3)
C(2a) - O(3)	1,378 (3)	C(10c) - C(10d)	1,441 (3)
C(4) - O(3)	1,431 (3)	C(10d) - C(11)	1,418 (4)
C(4) - C(4a)	1,508 (4)	C(10d) - C(14a)	1,419 (3)
C(4a) - C(5)	1,538 (3)	C(11) - C(12)	1,383 (4)
C(4a) - C(10b)	1,578 (3)	C(12) - C(13)	1,396 (4)
C(5) - C(6)	1,547 (3)	C(13) - C(14)	1,354 (5)
C(6) - C(6a)	1,494 (3)	C(14) - C(14a)	1,427 (4)
C(6) - C(16)	1,538 (3)	C(15) - C(16)	1,522 (3)
C(6a) - C(7)	1,394 (3)	C(15) - O(15')	1,212 (3)
C(6a) - C(10a)	1,391 (3)	C(16) - C(1')	1,534 (3)
C(7) - C(8)	1,376 (4)	C(1') - C(2')	1,500 (4)
C(8) - C(9)	1,384 (4)	C(2') - C(3')	1,299 (5)
C(9) - C(10)	1,400 (4)		

lisierten Umlagerungsprodukte **21** bzw. **22** lassen sich aus den spektralen Daten ermitteln. Im Massenspektrum von **21** werden neben dem  $M^+$  = 394 Fragment-Ionenpik bei  $m/e$  366 entsprechend **d** im Schema 3, 311 entsprechend **f**, 298 entsprechend **b**, 283 (298 – CH<sub>3</sub>), 282 sowie 281 = **c** beobachtet. Der gemäss einer Fragmentierungsreaktion von **7** und **8** nach Schema 4 zu erwartende Pik  $M^+$  – CHO =  $m/e$  365 tritt nicht auf. Das Massenspektrum des epimeren **22** ist praktisch identisch mit dem von **21**. Im NMR.-Spektrum von **21** (Tab. 9) treten die gegenüber dem Spektrum von **8** zu erwartenden Änderungen auf: a) Fehlende Absorption von H–C(2') und Vereinfachung der Signale der C(3')-Protonen (breite Singulette bei 4,90 und 4,74 ppm). b) Fehlende Absorption von H–C(4a) und Vereinfachung der Signale von H $\beta$ –C(4) bei 3,62 ppm und H $\alpha$ –C(4) bei 3,49 ppm zu einem AB-System ( $J(\text{gem})$  = 10 Hz), von H(endo)–C(5) bei 1,36 ppm zu einem  $d \times d$  (12 Hz, 2 Hz) und von H(exo)–C(5) bei 1,97 ppm zu einem  $d \times d$  (12 Hz, 4 Hz). c) Neue Signale der Methylgruppen an C(2') und C(4a) bei 1,80 bzw. 1,22 ppm. Die übrigen Signale (H–C(6), Ha–C(1'), Hb–C(1')) stimmen recht gut mit den entsprechenden in **8** überein. Die Methylgruppe an C(4a) bewirkt, dass der Unterschied in der chemischen Verschiebung von H(endo)–C(5) und H(exo)–C(5) in **21** kleiner ist als in **8**, was mit dem in Kap. 2.2.2 diskutierten Einfluss der CH<sub>2</sub>-Gruppe 4 auf diese Protonen übereinstimmt. Das NMR.-Spektrum gibt keine Auskunft über die *exo*- oder *endo*-Stellung der Ätherbrücke.

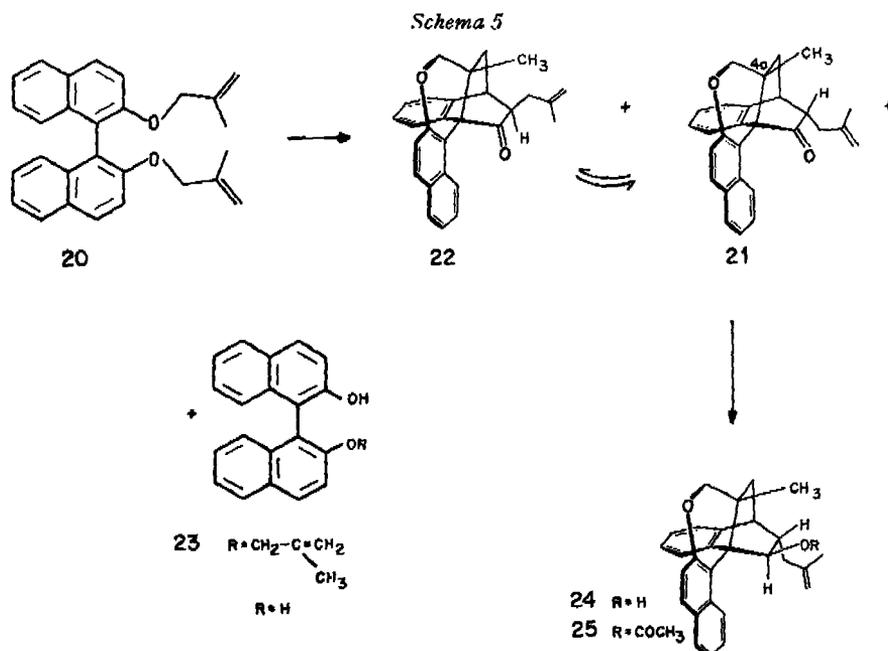
Der Hauptunterschied in den NMR.-Spektren von **21** und **22** betrifft die Region von 3,0 bis 2,0 ppm. Die Protonen an C(1') von **22** absorbieren bei tieferem Feld (Ha–C(1') bei 2,90 ppm, Hb–C(1') bei 2,32 ppm) als bei **21**. Eine analoge Verschiebung der C(1')-Protonen beim Übergang von *endo*- zu *exo*-ständiger Allyl-Seitenkette

Tabelle 8. Bindungswinkel mit Standardabweichungen (Grad)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(2) -C(1) -C(14a)	121,4 (0,3)	C(10a)-C(10b)-C(10c)	114,0 (0,2)
C(1) -C(2) -C(2a)	119,5 (0,3)	C(10a)-C(10b)-C(15)	110,7 (0,2)
C(2) -C(2a) -C(10c)	122,1 (0,2)	C(10c)-C(10b)-C(15)	116,3 (0,2)
C(2) -C(2a) -O(3)	113,2 (0,2)	C(2a) -C(10c)-C(10b)	119,7 (0,2)
C(10c)-C(2a) -O(3)	124,7 (0,2)	C(2a) -C(10c)-C(10d)	118,0 (0,2)
C(4a) -C(4) -O(3)	110,9 (0,2)	C(10b)-C(10c)-C(10d)	122,2 (0,2)
C(4) -C(4a) -C(5)	113,4 (0,2)	C(10c)-C(10d)-C(11)	122,8 (0,2)
C(4) -C(4a) -C(10b)	107,8 (0,2)	C(10c)-C(10d)-C(14a)	119,7 (0,2)
C(5) -C(4a) -C(10b)	111,0 (0,2)	C(11) -C(10d)-C(14a)	117,5 (0,2)
C(4a) -C(5) -C(6)	110,2 (0,2)	C(10d)-C(11) -C(12)	121,4 (0,2)
C(5) -C(6) -C(6a)	107,2 (0,2)	C(11) -C(12) -C(13)	120,5 (0,3)
C(5) -C(6) -C(16)	107,1 (0,2)	C(12) -C(13) -C(14)	119,8 (0,3)
C(6a) -C(6) -C(16)	108,9 (0,2)	C(13) -C(14) -C(14a)	121,5 (0,3)
C(6) -C(6a) -C(7)	126,2 (0,2)	C(1) -C(14a)-C(10d)	119,0 (0,2)
C(6) -C(6a) -C(10a)	114,1 (0,2)	C(1) -C(14a)-C(14)	121,8 (0,3)
C(7) -C(6a) -C(10a)	119,6 (0,2)	C(10d)-C(14a)-C(14)	119,3 (0,2)
C(6a) -C(7) -C(8)	119,9 (0,2)	C(10b)-C(15) -C(16)	113,5 (0,2)
C(7) -C(8) -C(9)	120,7 (0,3)	C(10b)-C(15) -O(15')	123,6 (0,2)
C(8) -C(9) -C(10)	119,9 (0,3)	C(16) -C(15) -O(15')	122,6 (0,2)
C(9) -C(10) -C(10a)	119,3 (0,2)	C(6) -C(16) -C(15)	108,5 (0,2)
C(6a) -C(10a)-C(10)	120,6 (0,2)	C(6) -C(16) -C(1')	114,4 (0,2)
C(6a) -C(10a)-C(10b)	114,7 (0,2)	C(15) -C(16) -C(1')	109,4 (0,2)
C(10) -C(10a)-C(10b)	124,6 (0,2)	C(16) -C(1') -C(2')	113,3 (0,2)
C(4a) -C(10b)-C(10a)	107,0 (0,2)	C(1') -C(2') -C(3')	124,8 (0,3)
C(4a) -C(10b)-C(10c)	109,2 (0,2)	C(2a) -O(3) -C(4)	116,9 (0,2)
C(4a) -C(10b)-C(15)	98,2 (0,2)		

wurde auch in den Ketonpaaren **9** und **10** bzw. **8** und **7** festgestellt (s. Tab. 2). Man kann daher schliessen, dass in der Verbindung **21** die Allylgruppe *endo*-, in **22** *exo*-Anordnung aufweist.

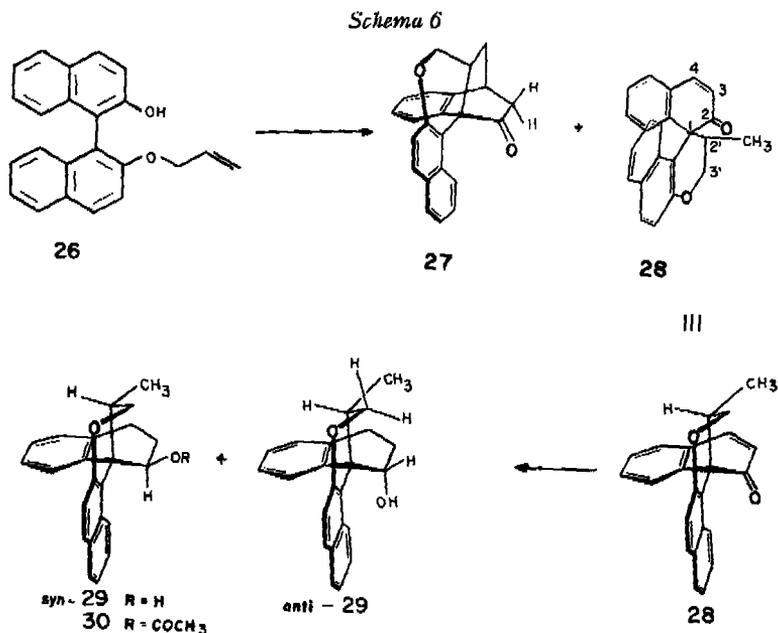
Durch Basenkatalyse lassen sich **21** und **22** ineinander überführen. Wie im Falle von **7/8** ist das Keton mit *endo*-ständiger Allylgruppe das thermodynamisch stabilere ( $K \approx 4$ ). Die Methylgruppe an C(4a) des aus **21** mit  $\text{LiAlH}_4$  bereiteten Alkohols **24** verunmöglicht, wie aus einem Modell ersichtlich, einen Angriff des Reagens von der *exo*-Seite. Damit in Übereinstimmung steht, dass alle drei *peri*-Protonen (H-C(1), H-C(11) und H-C(14)) im NMR.-Spektrum von **24** zwischen 7,9 und 7,5 ppm absorbieren. Ebenso spricht die relativ kleine Kopplungskonstante  $J(15,16)$  von 6 Hz eher für eine *trans*-Anordnung von H-C(15) und H-C(16). Die Absorptionen der C(4)-Protonen fallen zu einem  $s$  bei 3,47 ppm zusammen. Dies zeigt die *endo*-Stellung der Ätherbrücke an. Bei *exo*-Anordnung müssten sie deutlich verschiedene chemische Verschiebungen aufweisen (vgl.  $\delta(\beta_4) - \delta(\alpha_4) = 0,6$  ppm in **17**).



Alle Daten, einschliesslich diejenigen der Acetylverbindung **25**, sind somit konsistent mit den Formeln der sich von **20** ableitenden Umlagerungsprodukte.

**5. Thermische Umlagerungen von 2-Allyloxy-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl (26) und 2-Hydroxy-2'-( $\beta$ -methylallyloxy)-1,1'-binaphthyl (23).** - Beim 16stdg. Erhitzen des Monoallyläthers **26** auf  $210^\circ$  entstand in 11% Ausbeute das überbrückte Keton **27** und in 22% Ausbeute 2'-Methyl-spiro[(1,2-dihydronaphthylin)-1,1'-(2',3'-dihydro-1'*H*-naphtho[2,1-*b*]pyran)]-2-on (**28**) (Schema 6). **27** entspricht in seinem NMR.-Spektrum den beiden überbrückten Ketonen **7** und **8** mit *endo*-ständiger Ätherbrücke: das *d*  $\times$  *d* von  $\text{H}\beta$ -C(4) erscheint bei 3,99 und das *t* von  $\text{H}\alpha$ -C(4) bei 3,38 ppm (Tab. 9). - Erhitzen von **27** mit NaOD/D<sub>2</sub>O auf  $100^\circ$  gab (16-D<sub>2</sub>)-**27** (Verminderung der NMR.-Absorption im Bereich von 2,8 bis 2,5 ppm um zwei Protonen (Tab. 9); H-C(6) erscheint als *t* ( $J(6,endo5) \approx J(6,exo5) \approx 3$  Hz).

Durch eine En-Reaktion ist das Umlagerungsprodukt **28** gebildet worden. Seine Struktur lässt sich wiederum aus den spektralen Daten ableiten. Das UV.-Spektrum ist ähnlich demjenigen von **27**, weist aber, bedingt durch die Anwesenheit des 4,5-Benzo-cyclohexa-2,4-dienon-Chromophors, bei 312 nm ein starkes Maximum ( $\epsilon = 11100$ ) auf (**27** zeigt bei 316 nm ein Maximum mit nur  $\epsilon = 2700$ ). Die IR.-Carbonylabsorption von **27** liegt bei  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , die von **28** bei  $1660 \text{ cm}^{-1}$ . Im NMR.-Spektrum des Spiroketon **28** absorbieren im Bereich von 7,8 bis 6,2 ppm 12 Protonen. H-C(3) erkennt man als *d* bei 6,42 ppm, der Kopplungspartner wurde durch ein INDOR-Experiment als *d* bei 7,67 ppm ermittelt. Von den zwei Protonen an C(3') absorbiert das eine als *t* bei 4,39 ppm, das andere als *d*  $\times$  *d* ( $J(\text{gem}) = 10$  Hz,  $J(2',3') = 3,5$  Hz) bei 3,97 ppm. Die Methylgruppe an C(2') erscheint als *d* (7 Hz) bei 0,83 ppm. Das verbleibende Signal, ein 9-Linien-Multiplett bei 2,46 ppm ( $d(10 \text{ Hz}) \times d(3,5 \text{ Hz}) \times q(7 \text{ Hz})$ ) wird H-C(2') zugeordnet.



Reduktion von **28** mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther führte zu einem Gemisch von zwei an C(2) stereoisomeren Alkoholen *syn*- bzw. *anti*-**29**<sup>8)</sup> (Schema 6). Aus dem NMR.-Spektrum des Gemisches, das keine Signale von Vinylprotonen enthält, kann das Isomerenverhältnis *syn*:*anti* zu ca. 1,7:1 bestimmt werden. Die Zuordnung beruht darauf, dass  $\text{H}\beta\text{-C}(3')$ <sup>9)</sup> des vorherrschenden Isomeren (*t* bei 4,73 ppm) etwa an derselben Stelle absorbiert wie das entsprechende Proton ( $\text{H}\beta\text{-C}(4)$ ) im *exo*-Alkohol **17** (4,80 ppm), und dass  $\text{H}\beta\text{-C}(3')$  des anderen Isomeren (*t* bei 4,34 ppm) gut zu  $\text{H}\beta\text{-C}(4)$  im *endo*-Alkohol **19** (4,24 ppm) passt. Im weiteren beobachtet man eine starke Beeinflussung der Methylresonanz an C(2') je nach Konfiguration an C(2). Dies ist aufgrund von Modellen nur verständlich, wenn C(2) die in den Formeln **28** und **29** angegebene relative Konfiguration besitzt. Das intensivere Methylsignal bei 1,06 ppm muss somit der *syn*-Verbindung zugeordnet werden, das weniger intensive der *anti*-Verbindung, in Übereinstimmung mit der Zuordnung mit Hilfe der  $\text{H}\alpha\text{-C}(3')$ -Absorption.

Nach Acetylierung und Chromatographie wurde das kristallisierte Acetat von *syn*-**29** (*syn*-**30**) erhalten. Das NMR.-Signal von  $\text{H-C}(2)$  (*d* × *d*,  $J = 12 \text{ Hz}$ ,  $J = 6 \text{ Hz}$ ) ist nach 6,06 ppm verschoben, die Acetylgruppe gibt ein Singulett bei 1,88 ppm. Die restlichen Signale liegen etwa wie in **29**, s. exp. Teil.

Erhitzen des  $\beta$ -Methylallyl-äthers **23** gab neben 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (**23**,  $\text{R} = \text{H}$ ) in geringer Ausbeute (3,6%) das überbrückte Keton **31** (Schema 7) mit *endo*-Ätherbrücke. Seine Konstitution folgt aus der Ähnlichkeit des NMR.-Spektrums mit denen von **21** und **22** (Tab. 9).

**6. Diskussion.** – Die Entstehung der überbrückten Ketone **7**, **8** und **9** beim Erhitzen des Bisallyläthers **5** beruht offensichtlich auf einer primären *Diels-Alder*-

<sup>8)</sup> *Syn* und *anti* bezieht sich auf die relative Stellung von Methyl- und Hydroxyl-Gruppe.

<sup>9)</sup> Mit  $\text{H}\beta\text{-C}(3')$  wird das zum C(2) *cis*-ständige H-Atom an C(3') bezeichnet.

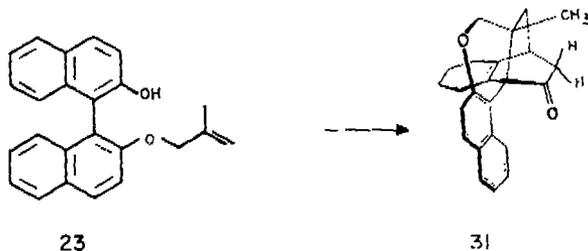
Tabelle 9. NMR-Spektren der überbrückten Ketone 21, 22, 27, 29, 31, des Alkohols 24 und des Acetates 25<sup>a)</sup>

	21	22	24 <sup>b)</sup>	25 <sup>b)</sup>	27	31
aromat.	7,85-7,65 m (2H)	7,90-7,70 m (2H)	7,90-7,50 m (3H)	7,80-7,40 m (3H)	7,90-7,70 m (2H)	7,85-7,65 m (2H)
	7,35-6,85 m	7,40-6,90 m (7H)	7,35-6,60 m (7H)	7,30-6,70 m (7H)	7,40-6,95 m (7H)	7,40-6,85 m (7H)
	6,56 d (J = 8) (1H)	6,58 d (J = 8) (1H)			6,71 d (J = 7) (1H)	6,58 d (J = 8) (1H)
2H an C(3')	4,90 br. s 4,74 br. s	5,00-4,75 m	4,78 br. s	4,90-4,60 m	-	-
H $\beta$ an C(4)	3,62, 3,49 d, d (J(A,B) = 10)	3,63, 3,46 d, d (J(A,B) = 10)			3,99 d x d (J = 10,5, J = 3,5) (J(A,B) = 10)	3,60, 3,48 d, d
H $\alpha$ an C(4)			3,37 s	3,40 s	3,38 t (J = 10,5)	
H an C(6)	3,45-3,30 m	3,50-3,35 m	3,10-2,90 m	3,15-2,90 m	3,65-3,45 m	3,60-3,40 m
H an C(16)	2,90-2,60	2,65 br. d (J = 12)	2,60-1,40	2,80-1,60	2,90-2,50 (2H)	2,90-2,45 m (2H)
2H an C(1')	2,70-2,40	2,90 br. d (J = 13)	2,60-1,40	2,80-1,60	-	-
	2,00-1,70	2,32 d x d (J = 12, J = 13)				
H an C(4a)	-	-	-	-	2,90-2,50	-
H( <i>exo</i> ) an C(5)	1,97 d x d (J = 12, J = 4)	2,16 d x d (J = 13, J = 3,5)	2,60-1,40	2,80-1,60	2,60-2,25 m	2,00 d x d (J = 13, J = 4)
H( <i>endo</i> ) an C(5)	1,36 d x d (J = 12, J = 2)	1,40-1,10 m	1,02 d x d (J = 12, J = 2)	1,30-0,90	1,30-1,00 m	1,32 br. d (J = 13)
H an C(15)	-	-	4,42 d (J = 6)	5,62 d (J = 5)	-	-
OH oder OCOCH <sub>3</sub> an C(15)	-	-	2,05 s (OH)	1,23 s (CH <sub>3</sub> )	-	-
CH <sub>3</sub> an C(2')	1,80 s	1,82 s	1,80 s	1,72 s	-	-
CH <sub>3</sub> an C(4a)	1,22 s	1,17 s	1,46 s	1,45 s	-	1,20 s

<sup>a)</sup> s. Fussnote 2; Kopplungskonstanten in Hz; wenn keine Multiplizität angegeben, Signal nicht direkt lokalisierbar.

<sup>b)</sup> Bei 60 MHz.

Schema 7

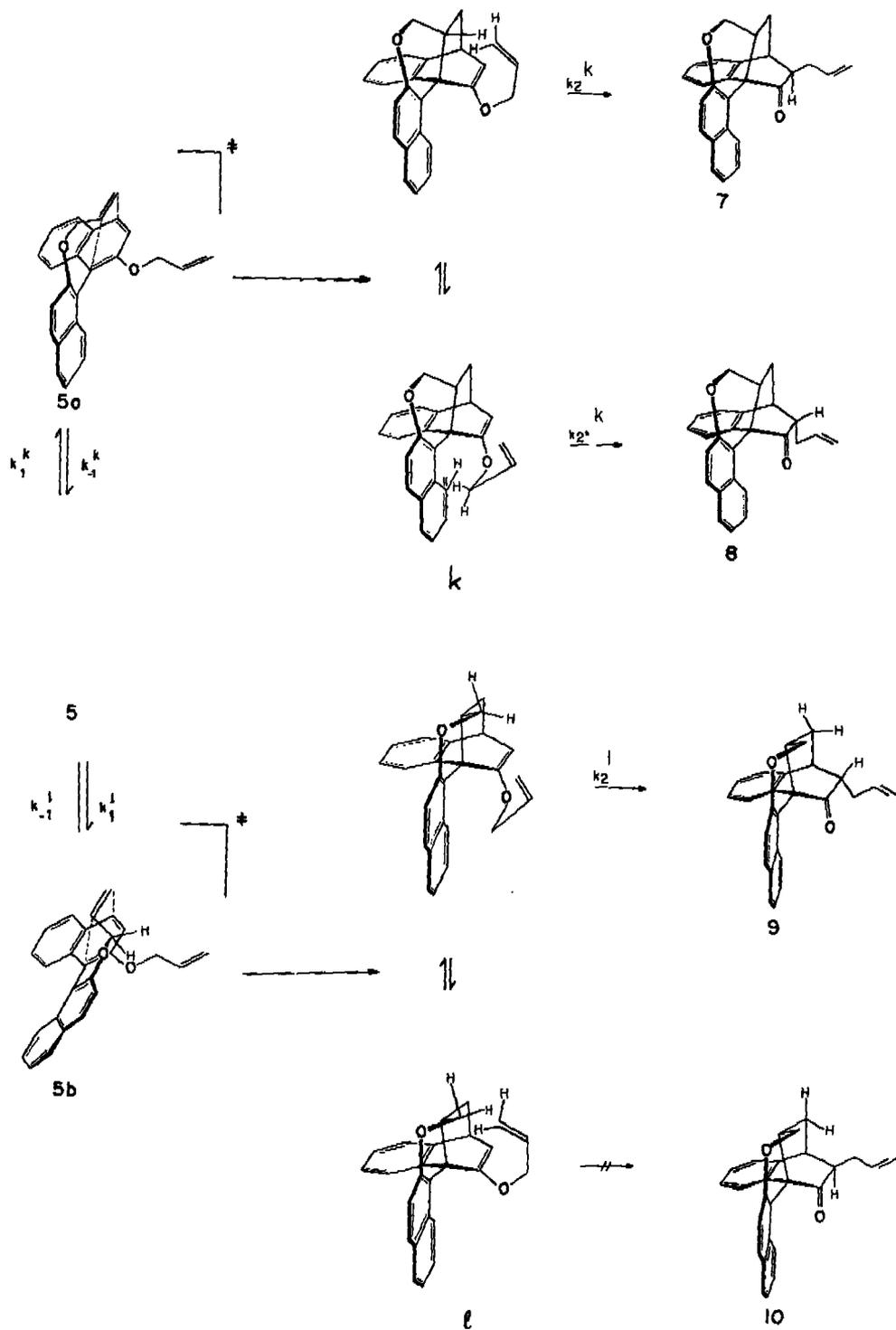


Reaktion der olefinischen Doppelbindung des einen 2-Allyloxynaphthyl-Restes mit dem das Sauerstoffatom tragenden Benzolkern des zweiten 2-Allyloxynaphthyl-Restes. Für diese intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion gibt es zwei aktivierte Komplexe, wovon der eine, **5a**, zum *endo*-Äther **k**, der andere, **5b**, zum *exo*-Additionsprodukt **1** führt (Schema 8). Anhand von Modellen kann man ableiten, dass **5a** energetisch etwas günstiger sein sollte als **5b**, in welchem es zu einer Wechselwirkung zwischen der Methylengruppe des beteiligten Allylrestes und dem das Sauerstoffatom tragenden Benzolkern des Dienteiles kommt. **k** geht nun eine aliphatische (irreversible) *Claisen*-Umlagerung ein, wobei der Allylrest in *exo*- und *endo*-Anordnung wandern kann. Diese Umlagerungen sind jedenfalls wesentlich rascher als die intramolekularen Dien-Synthesen von **5** zu **k**, da  $\tau_{1/2}^{195^\circ}$  der *Claisen*-Umlagerung von *E,Z*-Crotyl-propenyl-äther ca. 4 Min. beträgt [12], während sich  $\tau_{1/2}^{195^\circ}$  für die Reaktion  $5 \rightarrow 7 + 8 + 9$  zu 3–5 Std. abschätzen lässt. Das Verhältnis von *exo*- zu *endo*-Wanderung entspricht dem Verhältnis  $7/8 \approx 15$ , wenn dieses Verhältnis kinetisch kontrolliert ist. Die basenkatalysierte Äquilibrierung von **7** führt zu einem  $7/8$ -Gemisch im Verhältnis von ca. 0,7. Auf der anderen Seite wurde **7** nach 23stdg. Erhitzen in Mesitylen auf  $215^\circ$  zu einem erheblichen Teil in **8** umgewandelt. Das rein kinetisch kontrollierte Verhältnis von  $7/8$  könnte demnach noch grösser als 15 sein. Das Verhältnis 15 entspricht einem  $\Delta\Delta G^\ddagger$  für die *Claisen*-Umlagerungen von ca. 4 kcal/mol. Aufgrund von Modellen ist leicht zu ersehen, dass bei einer *endo*-Wanderung des Allylrestes zu **8** im Übergangszustand eine starke Abstossung zwischen dem H an C(11) und der Methylengruppe des Allylrestes vorhanden ist. Diese fällt im korrespondierenden Umlagerungsprodukt weg, das Keton **8** mit *endo*-ständiger Allylgruppe an C(16) ist thermodynamisch, wie schon erwähnt, etwas stabiler als **7** mit *exo*-ständigem Allylrest, in welchem es zu einer Wechselwirkung zwischen der Methylengruppe des Allylrestes und H(*exo*)-C(5) kommt.

Eine Analyse der *Claisen*-Umlagerungen von **1** ergibt, dass der Übergangszustand für die *exo*-Wanderung des Allylrestes (**1**  $\rightarrow$  **10**) wegen der Abstossung zwischen H $\beta$ -C(4) und der endständigen Methylengruppe des Allylrestes stark gehindert ist. Man beobachtet also nur *endo*-Wanderung zu **9**. Bei der basenkatalysierten Epimerisierung von **9** resultiert ein Gemisch von **9/10** 2:1, d.h. **10** ist erwartungsgemäss weniger stabil als **9** (vgl. das thermodynamische  $7/8$ -Verhältnis).

Falls die *Claisen*-Umlagerungen  $k_2^k, k_2^l$  rascher sind als die spezifischen Geschwindigkeiten der Retro-*Diels-Alder*-Reaktionen  $k_{-1}^k, k_{-1}^l$ , ist  $7 + 8/9 = k_1^k/k_1^l$ . Sind die Geschwindigkeiten der Retro-*Diels-Alder*-Reaktionen grösser als die der *Claisen*-Umlagerungen, so ist das Produktverhältnis von allen Geschwindigkeitskonstanten ab-

Schema 8

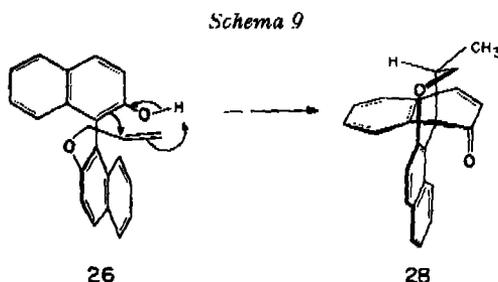


hängig. Wir haben keine Argumente für die Bevorzugung des einen oder anderen Grenzfalles.

Intermolekulare *Diels-Alder*-Reaktionen von Naphthalin-Derivaten, namentlich von Hydroxy- und Dihydroxy-naphthalinen mit Maleinsäureanhydrid sind in wenigen Fällen früher beobachtet worden [13].

Die Umlagerung des Bis- $\beta$ -methylallyläthers **20** in **21** und **22** verläuft deutlich langsamer und ist von stärkerer Spaltung begleitet als die Umlagerung von **5** (vgl. Kap. 4). Die  $\beta$ -ständige Methylgruppe des an der Dien-Reaktion beteiligten Allylrestes erschwert rein sterisch die interne *Diels-Alder*-Reaktion. Dass sich kein überbrücktes Keton mit *exo*-Anordnung der Ätherbrücke bildet, ist auf die starke abstossende Wechselwirkung eines  $\alpha$ -H der dienophilen Methylallylgruppe mit dem Äthersauerstoffatom am Dienteil der Molekel zurückzuführen. Bei der Umlagerung von **20** entstanden **21** und **22** in einem Verhältnis von *ca.* 5, das nahe dem thermodynamischen ist. Wegen der langen Erhitzungszeit für die Umwandlung von **20** ist dies verständlich.

Der Monoallyläther **26** gab beim 16stdg. Erhitzen 11% des *endo*-überbrückten Ketons **27** (Schema 6). Diese *Diels-Alder*-Reaktion ist vermutlich irreversibel, da das zunächst gebildete Enol sich rasch zum Keton tautomerisiert. Anstelle des zu erwartenden *exo*-überbrückten Ketons entstand als Hauptprodukt der thermischen Reaktion von **26** das Spiroketon **28** *via* eine intramolekulare *En*-Reaktion<sup>10)</sup> (Schema 9). Die Umwandlung **26**  $\rightarrow$  **28** stellt formal die *tris-homo*-Variante der ersten Stufe der abnormalen *Claisen*-Umlagerung dar [16].



Der Mono- $\beta$ -methylallyläther **23** gab, wie erwähnt, beim Erhitzen neben 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl in schlechter Ausbeute das *endo*-überbrückte Keton **31**; die  $\beta$ -ständige Methylgruppe verhindert, wie aus dem Modell hervorgeht, aus sterischen Gründen die *En*-Reaktion.

Untersuchungen über interne *Diels-Alder*-Reaktionen an weiteren Binaphthyl-Systemen werden fortgeführt.

Wir danken Herrn Prof. M. Hesse und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, der Mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr H. Frohofer) für Analysen und IR.-Spektren und Herrn Dr. A. Georg sehr für seine Hilfe bei der systematischen Benennung der überbrückten Verbindungen.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

<sup>10)</sup> Ähnlich ist die thermische Umwandlung von 3-(Pent-4'-enyl)-phenol in 8-Methyl-5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthol [14] (vgl. [15]).

## Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Smp. auf dem Kofler-Block. UV.-Spektren in 96proz. Äthanol; Extremwerte in nm (log  $\epsilon$ ). IR.-Spektren in KBr; Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ . NMR.-Spektren s. Fussnote 2. Massenspektren (MS.) mit einem CUC-Gerät Typ 21-110B bei 70 eV; Angaben der Pike in  $m/e$  (%).

Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Polygram Sil N-HR/UV<sub>254</sub> bzw. Polygram Alox N/UV<sub>254</sub> (Macherey-Nagel); Sprühreagenz: 1proz. carbonat-alkalische Kaliumpermanganatlösung. Präparative Dünnschichtchromatogramme (präp. DC.) an Merck PSC-Fertigplatten, Kieselgel F<sub>254</sub>. Säulenchromatographie an Kieselgel (0,05-0,2 mm, Merck) sowie an Aluminiumoxid (Alox) neutral, Akt. II (Woelm). Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer (RV.) bei 20-40°/12 Torr. Mesitylen wurde im Hochvakuum abgezogen.

**1. Synthese der Binaphthyläther.** - 1.1. 2,2'-Bis-allyloxy-1,1'-binaphthyl (5). 24 g (0,084 mol) 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl wurden mit 24 g (0,17 mol) Kaliumcarbonat und 22 g (0,18 mol) Allylbromid in 150 ml Aceton unter Rückfluss gekocht. Nach 27 Std. gab man 11 g (0,09 mol) Allylbromid und 12 g (0,09 mol) Kaliumcarbonat zu. Nach 33stdg. Kochen wurde filtriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde aus Essigester umkristallisiert: 20,8 g (68%) 5 vom Smp. 112-113°. - UV.:  $\lambda_{\text{max}}$ : 234,5 (4,82), 270 (3,93), 280 (4,00), 291 (3,97), 322,5 (3,73), 335 (3,80);  $\lambda_{\text{min}}$ : 253 (3,76), 272 (3,93), 287 (3,95), 310 (3,56), 326 (3,73). - IR.: 1653 (C=C), 1623, 1598 (Aromat), 993, 913 (C=C-H<sub>2</sub>). - NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,05-7,65 (m; 4 arom. H), 7,50-7,10 (m; 8 arom. H), 6,10-5,45 (m; je 1 H an C( $\beta$ ) und C( $\beta'$ )), 5,20-4,75 (m; je 2 H an C( $\gamma$ ) und C( $\gamma'$ )), 4,50 ( $d \times t$ ,  $J(\alpha, \beta) = J(\alpha', \beta') = 4,5$  Hz,  $J(\alpha, \gamma) = J(\alpha', \gamma') = 1,5$  Hz; je 2 H an C( $\alpha$ ) und C( $\alpha'M^+$ , 100), 325 (37), 297 (12), 284 (76), 283 (41), 282 (41), 269 (56), 255 (82), 239 (72), 226 (74), 200 (12), 181 (14).

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (366,44) Ber. C 85,21 H 6,05% Gef. C 85,45 H 6,14%

1.2. 2-Allyloxy-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl (26). 15,9 g (0,055 mol) 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl und 7,4 g (0,06 mol) Allylbromid wurden in Gegenwart von 8,4 g (0,06 mol) Kaliumcarbonat in 100 ml Aceton 3 Std. zum Sieden erhitzt. Nach Filtrieren und Eindampfen wurde der Rückstand an 150 g Alox mit Benzol chromatographiert. Nach einigen g Bis-äther 5 erhielt man 26, welches aus Äthanol umkristallisiert wurde; Ausbeute 9,7 g (53,5%), Smp. 111-112°. Nach weiteren Umkristallisationen aus Äthanol stieg der Smp. auf 112,5-114°. - UV.:  $\lambda_{\text{max}}$ : 228 (4,93), 279 (3,98), 290 (3,94), 336 (3,80);  $\lambda_{\text{Schulter}}$ : 270 (3,92), 325 (3,73);  $\lambda_{\text{min}}$ : 254 (3,80), 287 (3,93), 308 (3,53). - IR.: 3520 (OH), 1650 (C=C), 1625, 1595 (Aromat). - NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,10-7,70 (m; 4 arom. H), 7,50-6,90 (m; 8 arom. H), 6,10-5,40 (m; H an C( $\beta$ )), 5,20-4,80 (m; 3H: 2H an C( $\gamma$ ) und OH; nach Zugabe von D<sub>2</sub>O: 2H), 4,60-4,40 (m; 2 H an C( $\alpha$ )). - MS.: 326 ( $M^+$ , 100), 285 (90), 268 (23), 255 (14), 253 (13), 239 (23), 229 (17), 228 (25), 226 (23).

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (326,40) Ber. C 84,64 H 5,56% Gef. C 84,34 H 5,56%

1.3. 2,2'-Bis-( $\beta$ -methylallyloxy)-1,1'-binaphthyl (20). Die Herstellung erfolgte analog zu 1.1. aus dem Binaphthol und  $\beta$ -Methylallylchlorid. Ausbeute an 20: 61%, Smp. 135-136° (aus Essigester). - UV.:  $\lambda_{\text{max}}$ : 235 (4,81), 271 (3,91), 280 (3,98), 292 (3,94), 322 (3,71), 366 (3,79);  $\lambda_{\text{min}}$ : 253 (3,71), 272 (3,91), 287 (3,91), 310 (3,52), 326 (3,70). - IR.: 1665 (C=C), 1630, 1600 (Aromat), 920 (C=C-H<sub>2</sub>). - NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,05-7,65 (m; 4 arom. H), 7,55-7,05 (m; 8 arom. H), 4,67 (br. s; je 2 H an C( $\gamma$ ) und C( $\gamma'$ )), 4,33 (br. s; je 2 H an C( $\alpha$ ) und C( $\alpha'$ )), 1,37 (br. s; je 1 CH<sub>3</sub> an C( $\beta$ ) und C( $\beta'$ )). - MS.: 394 ( $M^+$ , 100), 339 (29), 284 (44), 268 (36), 255 (31), 239 (27), 226 (24), 195 (12).

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (394,51) Ber. C 85,24 H 6,64% Gef. C 85,47 H 6,85%

1.4. 2-Hydroxy-2'-( $\beta$ -methylallyloxy)-1,1'-binaphthyl (23). Die Verbindung wurde analog zu 1.2. aus 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl und  $\beta$ -Methylallylchlorid hergestellt; Reaktionsdauer 21 Std. Ausbeute an 23: 58%, Smp. 98,5-100° (aus Äthanol/Petroläther). - UV.:  $\lambda_{\text{max}}$ : 233 (4,92), 278 (3,97), 289 (3,91), 335 (3,81);  $\lambda_{\text{Schulter}}$ : 269 (3,90), 323 (3,68);  $\lambda_{\text{min}}$ : 254 (3,75), 285 (3,91), 306 (3,51). - IR.: 3500 (OH), 1660 (C=C), 1625, 1600 (Aromat), 895 (C=C-H<sub>2</sub>). - NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,05-7,70 (m; 4 arom. H), 7,50-6,95 (m; 8 arom. H), 4,93 (s; OH), 4,72 (s; 2H an C( $\gamma$ )), 4,38 (s; 2H an C( $\alpha$ )), 1,42 (s; CH<sub>3</sub> an C( $\beta$ )). - MS.: 340 ( $M^+$ , 90), 285 (100), 268 (22), 255 (14), 253 (12), 239 (23), 229 (16), 228 (23), 226 (21).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (340,42) Ber. C 84,68 H 5,92% Gef. C 84,66 H 6,03%

**2. Thermische Umlagerung von 2, 2'-Bis-allyloxy-1, 1'-binaphthyl (5).** - Eine Lösung von 1 g 5 in 10 ml Mesitylen wurde im Hochvakuum in einem Bombenrohr 16 Std. auf 215° erhitzt. Nach Abdampfen des Mesitylens wurde der Rückstand an 150 g Kieselgel chromatographiert (50-70 ml/Fraktion). Eluierungsmittel für die Fraktionen 1-29 Benzol, Benzol/Aceton 99:1 für Frakt. 30-52. Aus den Frakt. 14-25 erhielt man 440 mg rohes 7, welches aus Chloroform/Essigester umkristallisiert wurde: 239 mg (24%) vom Smp. 230-233°. Nach zwei weiteren Umkristallisationen stieg der Smp. auf 235-237°. Aus den Frakt. 30-44 erhielt man 350 mg kristallines Material. Umkristallisation aus Benzol/Äthanol lieferte 120 mg (12%) 9 vom Smp. 175-179°; nach einer weiteren Umkristallisation betrug der Smp. 177,5-180°. Der Rückstand der Mutterlaugen aus den Frakt. 30-44 (ca. 230 mg) wurde an 30 g Alox mit Benzol (Frakt. 1-24) und Benzol/Aceton 99:1 (Frakt. 25-38) chromatographiert (15 ml/Frakt.). Eindampfen der Frakt. 14-24 führte zu weiteren 73 mg rohem 9. Die Frakt. 25-38 lieferten 29 mg kristallines Material; Umkristallisation aus Äthanol ergab 21 mg 8 vom Smp. 149-151,5°.

*16exo-Allyl-6, 10b-äthano-4-acxo, 5, 6, 10b-tetrahydro-4H-dinaphtho[2, 1-b:1', 2'-d]pyran-15-on (7)* (Rohausbeute 44%, Smp. der reinen Substanz 235-237°). - UV.:  $\lambda_{\max}$ : 233 (4,68), 265 (3,65), 275 (3,72), 286,5 (3,63), 316,5 (3,32), 330,5 (3,45);  $\lambda_{\min}$ : 250 (3,46), 269 (3,62), 281,5 (3,57), 291 (3,02), 321 (3,22). - IR.: 1727 (Sechsring-Keton), 1645 (C=C), 1625, 1605 (Aromat), 1230 (Äther), 984, 914 (HC=CH<sub>2</sub>). - NMR.: s. Tab. 2. - MS.: 366 (M<sup>+</sup>, 100), 338 (13), 337 (11), 297 (9), 295 (9), 284 (40), 283 (36), 282 (67), 281 (79), 269 (19), 255 (20), 252 (24), 239 (18), 226 (10), 181 (12), 141 (25), 128 (18).

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (366,44) Ber. C 85,21 H 6,05% Gef. C 85,04 H 5,89%

*16endo-Allyl-6, 10b-äthano-4-acxo, 5, 6, 10b-tetrahydro-4H-dinaphtho[2, 1-b:1', 2'-d]pyran-15-on (8)* (Rohausbeute 3%, Smp. der reinen Substanz 149-151,5°). - UV.:  $\lambda_{\max}$ : 233 (4,66), 265 (3,69), 275 (3,76), 287 (3,68), 316 (3,42), 331 (3,53);  $\lambda_{\min}$ : 250 (3,51), 268,5 (3,67), 281,5 (3,59), 297 (3,07), 321 (3,34). - IR.: 1718 (Sechsring-Keton), 1640 (C=C), 1620, 1600 (Aromat), 1227 (Äther), 982, 918 (HC=C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>). - NMR.: s. Tab. 2. - MS.: 366 (M<sup>+</sup>, 100), 338 (10), 337 (12), 297 (10), 295 (11), 284 (43), 283 (34), 282 (39), 281 (67), 269 (19), 255 (22), 252 (27), 239 (24), 226 (14), 181 (14), 141 (26), 128 (21), 115 (20).

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (366,44) Ber. C 85,21 H 6,05% Gef. C 85,05 H 5,76%

*16endo-Allyl-6, 10b-äthano-4-acido, 5, 6, 10b-tetrahydro-4H-dinaphtho[2, 1-b:1', 2'-d]pyran-15-on (9)* (Rohausbeute 19%, Smp. der reinen Substanz 177,5-180°). - UV.:  $\lambda_{\max}$ : 233 (4,76), 266,5 (3,72), 277 (3,81), 288 (3,71), 312,5 (3,44), 332 (3,53);  $\lambda_{\min}$ : 251 (3,54), 270 (3,71), 283 (3,64), 299 (3,16), 322 (3,37). - IR.: 1715 (Sechsring-Keton), 1645 (C=C), 1625, 1605 (Aromat), 1229 (Äther), 982, 923 (CH=C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>). - NMR.: s. Tab. 2. - MS.: 366 (M<sup>+</sup>, 100), 338 (47), 297 (40), 284 (66), 283 (26), 282 (14), 281 (21), 269 (25), 255 (23), 252 (30), 239 (23), 226 (14), 141 (30), 128 (24), 115 (19).

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (366,44) Ber. C 85,21 H 6,05% Gef. C 85,21 H 6,28%

2.1. *Epimerisierungsversuche.* - 2.1.1. *Behandlung von 7 mit NaOH/H<sub>2</sub>O/Dioxan.* Eine Lösung von 526 mg 7 in 15 ml Dioxan wurde zusammen mit 2 ml 1 N wässriger Natronlauge in einer Pyrexombe auf 100° erhitzt. Nach 15 Std. wurde das Reaktionsgemisch i. V. stark eingeeengt, mit Wasser versetzt und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformphase wurde mit Wasser gewaschen und nach üblicher Aufarbeitung der Rückstand mittels präp. DC. (Kieselgel/Benzol) aufgetrennt. Man erhielt neben 212 mg 7 (nach Umkristallisation aus Chloroform/Äthanol 165 mg; Smp. 233-235°) 302 mg 8, Smp. nach Umkristallisation aus Chloroform/Äthanol 149-151° (210 mg).

2.1.2. *Behandlung von 9 mit NaOH/H<sub>2</sub>O/Dioxan.* Der analog zu 2.1.1 mit 200 mg 9 ausgeführte Versuch (Reaktionsdauer 6 Std.) ergab nach präp. DC. Auftrennung 117 mg 9 (86 mg nach Umkristallisation aus Chloroform/Äthanol; Smp. 180-181°) und 54 mg *16exo-Allyl-6, 10b-äthano-4-acido, 5, 6, 10b-tetrahydro-4H-dinaphtho[2, 1-b:1', 2'-d]pyran-15-on (10)*, welches aus Chloroform/Äthanol umkristallisiert (38 mg) bei 220-221° schmolz. - UV.:  $\lambda_{\max}$ : 233 (4,75), 266 (3,68), 276 (3,77), 287,5 (3,69), 316,5 (3,39), 330,5 (3,48);  $\lambda_{\min}$ : 250 (3,43), 269 (3,67), 282 (3,61), 298 (2,99), 322 (3,32). - IR.: 1720 (Sechsring-Keton), 1645 (C=C), 1623, 1603 (Aromat), 1227 (Äther), 982, 910 (HC=C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>). - NMR.: s. Tab. 2. - MS.: 366 (M<sup>+</sup>, 100), 338 (55), 297 (36), 284 (65), 283 (26), 282 (20), 281 (24), 269 (23), 255 (24), 252 (28), 239 (25), 226 (16), 181 (12), 141 (28), 128 (21), 115 (18).

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (366,44) Ber. C 85,21 H 6,05% Gef. C 85,47 H 6,10%

2.1.3. *Behandlung von 7 mit NaOD/D<sub>2</sub>O/Dioxan*. Der mit 49,3 mg **7** wie 2.1.1 ausgeführte (mit 1 N NaOD in D<sub>2</sub>O) Versuch erbrachte 18,5 mg rohes d-**7** (13,5 mg nach Umkristallisation aus Essigester; Smp. 231-235°) und 28,5 mg rohes d-**8** (23,7 mg nach Umkristallisation aus Alkohol; Smp. 147-149°).

d-**7**: MS.: 367 (*M*<sup>+</sup>, 100), 339 (12), 338 (14), 298 (9), 296 (8), 284 (35), 283 (35), 282 (62), 281 (67), 269 (18), 255 (16), 253 (16), 252 (19), 239 (14), 181 (10), 141 (16).

d-**8**: MS.: 367 (*M*<sup>+</sup>, 100), 339 (11), 338 (13), 298 (10), 296 (11), 284 (43), 283 (38), 282 (47), 281 (72), 269 (19), 255 (20), 253 (18), 252 (22), 239 (16), 226 (9), 182 (10), 141 (20), 128 (18), 115 (11).

2.1.4. *Behandlung von 9 mit NaOD/D<sub>2</sub>O/Dioxan*. Die Isomerisierung von 200 mg **9** analog zu 2.1.3 führte zu 117 mg rohem d-**9** (86 mg nach Umkristallisation aus Chloroform/Äthanol; Smp. 180-181°) und 54 mg rohem d-**10** (38 mg nach Umkristallisation aus Chloroform/Äthanol; Smp. 220-221°).

d-**9**: MS.: 367 (*M*<sup>+</sup>, 100), 339 (40), 298 (24), 284 (46), 283 (19), 282 (10), 281 (10), 269 (16), 255 (11), 253 (10), 252 (13), 239 (12), 141 (14), 128 (11).

d-**10**: MS.: 367 (*M*<sup>+</sup>, 100), 339 (68), 298 (45), 284 (91), 283 (35), 282 (21), 281 (19), 269 (23), 255 (23), 253 (21), 252 (23), 239 (21), 141 (22), 128 (18), 115 (14).

2.1.5. 23Stdg. Erhitzen von **7** in verdünnter Mesitylenlösung im entgasten Pyrexbüchchen auf 275° führte zu einem Gemisch aus **7** und **8**, in dem **8** vorherrschte (DC.); **9** und **10** wurden nicht gebildet (DC.).

Analoge Behandlung von **9** lieferte ein Gemisch aus **9** und **10** mit **9** als Hauptkomponente (DC.); **7** und **8** konnten nicht nachgewiesen werden (DC.).

2.2 Reduktionen mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH<sub>4</sub>). - 2.2.1. Reduktion von **7**. - 2.2.1.1. Eine Lösung von 100 mg **7** und 200 mg LiAlH<sub>4</sub> in 15 ml Äther wurde 3½ Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zersetzung mit Wasser und verd. Salzsäure wurde mit Chloroform extrahiert. Der Abdampfrückstand (102 mg) wurde 2mal aus Äthanol umkristallisiert; man erhielt 60 mg (59,7%) 16exo-Allyl-15exo-hydroxy-6,10b-äthano-4aexo,5,6,10b-tetrahydro-4H-dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]pyran (**11**) vom Smp. 193-195°. - UV.: λ<sub>max</sub>: 236 (4,80), 268,5 (3,81), 278 (3,89), 290 (3,82), 319 (3,50), 332 (3,60); λ<sub>min</sub>: 253 (3,59), 272 (3,80), 285 (3,75), 299 (3,15), 323 (3,47). - IR.: 3550, 3490 (OH), 1640 (C=C), 1620, 1600, 1575 (Aromat), 1230 (Äther), 998, 912 (CH=CH<sub>2</sub>). - NMR.: s. Tab. 3. - MS.: 368 (*M*<sup>+</sup>, 84), 284 (100), 269 (23), 252 (20), 239 (17), 193 (15), 141 (25), 128 (16), 115 (14).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (368,48) Ber. C 84,75 H 6,57% Gef. C 84,52 H 6,40%

Acetylderivat **13**: 40 mg **11** wurden mit 1 ml Essigsäureanhydrid und 1 ml Pyridin 4 Std. auf 100° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung, gefolgt von Behandlung mit Aktivkohle in Acetonlösung, wurde das Rohprodukt 2mal aus Äthanol umkristallisiert. Man erhielt 18 mg (40%) 15exo-Acetoxy-16exo-allyl-6,10b-äthano-4aexo,5,6,10b-tetrahydro-4H-dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]pyran (**13**) vom Smp. 173-174°. - UV.: λ<sub>max</sub>: 235 (4,73), 267,5 (3,77), 277 (3,85), 288,5 (3,75), 319 (3,48), 333 (3,59); λ<sub>min</sub>: 251 (3,56), 271 (3,74), 283 (3,67), 298 (3,04), 323 (3,44). - IR.: 1750 (Ester), 1648 (C=C), 1628, 1610 (Aromat), 989, 912 (CH=CH<sub>2</sub>). - NMR.: s. Tab. 3. - MS.: 410 (*M*<sup>+</sup>, 100), 367 (18), 309 (11), 284 (88), 283 (81), 282 (76), 281 (55), 269 (22), 268 (19), 266 (20), 255 (22), 253 (16), 252 (28), 239 (22), 157 (41), 141 (47), 128 (18), 115 (18).

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> (410,51) Ber. C 81,92 H 6,38% Gef. C 81,89 H 6,53%

2.2.1.2. In einem anderen Versuch wurden 200 mg **7**, 100 mg LiAlH<sub>4</sub>, 1,25 g AlCl<sub>3</sub> und 15 ml Äther 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde Isopropylalkohol zugegeben und weitere 1½ Std. gekocht. Man versetzte mit verd. Salzsäure und extrahierte mit Chloroform. Der Eindampf rückstand wurde durch präp. DC. (Benzol) aufgetrennt. Es wurden neben 60 mg rohem **11** (Rf kleiner) (nach Umkristallisation aus Essigester/Äthanol 39 mg vom Smp. 193-195°) 100 mg rohes 16exo-Allyl-15endo-hydroxy-6,10b-äthano-4aexo,5,6,10b-tetrahydro-4H-dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]pyran (**12**) (Rf grösser) erhalten, welches nach Umkristallisation aus Äthanol 38 mg reines **12** vom Smp. 146,5-149° lieferte. - UV.: λ<sub>max</sub>: 236 (4,70), 268 (3,70), 278,5 (3,79), 290 (3,74), 319 (3,39), 332 (3,49); λ<sub>min</sub>: 253 (3,46), 272 (3,70), 285 (3,65), 300 (3,04), 324 (3,34). - IR.: 3560, 3500 (OH), 1640 (C=C), 1620, 1605, 1570 (Aromat), 1220 (Äther), 988, 921 (CH=CH<sub>2</sub>). - NMR.: s. Tab. 3. - MS.: 368 (*M*<sup>+</sup>, 84), 284 (100), 283 (22), 282 (26), 269 (28), 252 (30), 239 (27), 226 (14), 215 (9), 181 (9), 152 (9), 141 (35), 128 (26), 115 (20).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (368,48) Ber. C 84,75 H 6,57% Gef. C 84,65 H 6,38%

2.2.2. *Reduktion von 8*. Behandlung von 70 mg **8** mit  $\text{LiAlH}_4$  analog zu 2.2.1.1 führte zu 70 mg eines amorphen Produktes **14**, von dem das NMR.-Spektrum gemessen wurde (s. Tab. 3). Die Verbindung wurde in der üblichen Weise acetyliert. Nach 2maliger Umkristallisation aus Essigester wurden 25 mg *15endo-Acetoxy-16endo-allyl-6,10b-äthano-4aexo,5,6,10b-tetrahydro-4H-dinaphtho*[2,1-b:1',2'-d]pyran (**15**) vom Smp. 132–133,5° gewonnen. – UV.:  $\lambda_{\text{max}}$ : 235 (4,67), 268 (3,66), 277 (3,73), 289 (3,65), 318 (3,33), 332 (3,41);  $\lambda_{\text{min}}$ : 252 (3,46), 271 (3,64), 284 (3,59), 299 (3,01), 323 (3,29). – IR.: 1740 (Ester), 1646 (C=C), 1625, 1610, 1575 (Aromat), 1235 (Äther). – MS.: 410 ( $M^+$ , 100), 367 (11), 350 (5), 309 (6), 284 (54), 283 (53), 282 (34), 281 (38), 265 (20), 255 (21), 252 (31), 239 (27), 157 (39), 141 (40), 128 (15), 115 (18).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (410,51) Ber. C 81,92 H 6,38% Gef. C 82,17 H 6,22%

2.2.3. *Reduktion von 9* mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ . Der mit 150 mg **9** wie bei 2.2.1.2 ausgeführte Versuch ergab 105 mg Rohprodukt, welches 2mal aus Äthanol umkristallisiert wurde; man erhält 37 mg (25%) *16endo-Allyl-15endo-hydroxy-6,10b-äthano-4aendo,5,6,10b-tetrahydro-4H-dinaphtho*[2,1-b:1',2'-d]pyran (**16**), Smp. 133–135°. – UV.:  $\lambda_{\text{max}}$ : 235 (4,77), 267 (3,79), 277 (3,89), 288,5 (3,82), 317 (3,51), 331 (3,60);  $\lambda_{\text{min}}$ : 251 (3,53), 270 (3,77), 283 (3,73), 298 (3,14), 322 (3,44). – IR.: 3510 (OH), 1620, 1605, 1570 (Aromat), 1220 (Äther), 999, 915 (CH-CH<sub>2</sub>). – NMR.: s. Tab. 3. – MS.: 368 ( $M^+$ , 46), 284 (100), 269 (16), 252 (11), 239 (11), 226 (6), 141 (13), 128 (12), 115 (9).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (368,48) Ber. C 84,75 H 6,57% Gef. C 84,57 H 6,36%

2.2.4. *Reduktion von 10* mit  $\text{LiAlH}_4$ . Aus dem mit 60 mg **10** analog zu 2.2.1.1 durchgeführten Experiment resultierten nach präp. DC.-Auftrennung (Benzol) die epimeren Alkohole **17** (Rf grösser) (38 mg) und **19** (Rf kleiner) (15 mg).

*16exo-Allyl-15exo-hydroxy-6,10b-äthano-4aendo,5,6,10b-tetrahydro-4H-dinaphtho*[2,1-b:1',2'-d]pyran (**17**): 27 mg (45%) nach Umkristallisation aus Chloroform/Äthanol; Smp. 178–179°. – UV.:  $\lambda_{\text{max}}$ : 234 (4,80), 267 (3,62), 277 (3,72), 289 (3,65), 317 (3,30), 331,5 (3,43);  $\lambda_{\text{min}}$ : 251 (3,38), 270 (3,60), 283 (3,56), 299 (2,90), 322 (3,23). – IR.: 3515 (OH), 1643 (C=C), 1625, 1610, 1580 (Aromat), 1228 (Äther). – NMR.: s. Tab. 3. – MS.: 368 ( $M^+$ , 41), 284 (100), 269 (19), 252 (12), 239 (11), 226 (5), 141 (14), 128 (13), 115 (7).

*16exo-Allyl-15endo-hydroxy-6,10b-äthano-4aendo,5,6,10b-tetrahydro-4H-dinaphtho*[2,1-b:1',2'-d]pyran (**19**): 11 mg (18%) nach Umkristallisation aus Äthanol; Smp. 210–213°. – UV.:  $\lambda_{\text{max}}$ : 235 (4,70), 267 (3,67), 277 (3,77), 289 (3,71), 319 (3,41), 333 (3,49);  $\lambda_{\text{min}}$ : 251 (3,41), 270 (3,66), 283 (3,59), 298 (2,99), 324 (3,36). – IR.: 3580, 3500 (OH), 1640 (C=C), 1620, 1603, 1575 (Aromat), 1225, 1215 (Äther), 985, 908 (HC=CH<sub>2</sub>). – NMR.: s. Tab. 3. – MS.: 368 ( $M^+$ , 31), 284 (100), 269 (20), 252 (15), 239 (16), 141 (16), 128 (16), 115 (11).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (368,48) Ber. C 84,75 H 6,57% Gef. C 84,71 H 6,86%

*Acetylierung von 25 mg 17* in der üblichen Weise führte nach 2maliger Umkristallisation aus Chloroform/Äthanol zu 18 mg (65%) *15exo-Acetoxy-16exo-allyl-6,10b-äthano-4aendo,5,6,10b-tetrahydro-4H-dinaphtho*[2,1-b:1',2'-d]pyran (**18**) vom Smp. 196–197°. – UV.:  $\lambda_{\text{max}}$ : 234 (4,76), 266 (3,73), 276 (3,82), 288 (3,76), 317 (3,42), 331 (3,54);  $\lambda_{\text{min}}$ : 250 (3,46), 269 (3,70), 282 (3,65), 297 (2,98), 322 (3,35). – IR.: 1740 (Ester), 1648 (C=C), 1626, 1610, 1580 (Aromat), 1235 (Äther), 991, 910 (HC=CH<sub>2</sub>). – NMR.: s. Tab. 3. – MS.: 410 ( $M^+$ , 75), 367 (47), 309 (4), 284 (100), 283 (39), 269 (22), 252 (22), 239 (24), 141 (25), 128 (17), 117 (26), 115 (19).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_3$  (410,51) Ber. C 81,92 H 6,38% Gef. C 81,80 H 6,11%

**3. Thermische Umlagerung von 2,2'-Bis-( $\beta$ -methylallyloxy)-1,1'-binaphthyl (20).** – 1 g **20** wurde in 10 ml Mesitylen gelöst und im evakuierten Bombenrohr 46 Std. auf 210° erhitzt. Nach Abdampfen des Mesitylens wurde der Rückstand an 100 g Kieselgel mit Benzol (Fraktionen 1–22) und Benzol/Aceton 9:1 (Frakt. 23–27) chromatographiert (70–80 ml/Frakt.)

Die Frakt. 4–8 lieferten 280 mg Rückstand, welcher durch präp. DC. (Hexan/Äther 9:1) weiter aufgetrennt wurde. Die schneller wandernde Verbindung (Rohausbeute 45 mg) *4aexo-Methyl-16exo-( $\beta$ -methylallyl)-6,10b-äthano-4a,5,6,10b-tetrahydro-4H-dinaphtho*[2,1-b:1',2'-d]pyran-15-on (**22**) schmolz nach Umkristallisation aus Essigester (Ausbeute 15 mg) bei 123–125°. – UV.:  $\lambda_{\text{max}}$ : 233 (4,82), 265 (3,76), 276 (3,84), 287 (3,76), 316 (3,48), 330,5 (3,59);  $\lambda_{\text{min}}$ : 250 (3,58), 269 (3,74), 282 (3,67), 298 (3,14), 321 (3,40). – IR.: 1728 (Sechsring-Keton), 1560 (C=C), 1630, 1610 (Aromat), 1240, 1230 (Äther), 900 (C=CH<sub>2</sub>). – NMR.: s. Tab. 9. – MS.: 394 ( $M^+$ , 100), 266 (10),

311 (24), 298 (27), 283 (13), 281 (14), 269 (19), 252 (18), 239 (14), 155 (9), 143 (11), 141 (13), 128 (12), 115 (12).

Die langsamer wandernde Komponente bei der präp. DC. (90 mg), aus Äthanol/Petroläther umkristallisiert, Smp. 97–99° wurde durch Vergleich (IR., NMR., Smp.) mit authentischem Material als 2-Hydroxy-2'-( $\beta$ -methylallyloxy)-1,1'-binaphthyl (**23**) identifiziert.

Aus den Frakt. 11–17 der Säulenchromatographie wurden 300 mg rohes 4aexo-methyl-16-endo-( $\beta$ -methylallyl)-6,10b-äthano-4a,5,6,10b-tetrahydro-4H-dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]pyran-15-on (**21**) gewonnen; Smp. nach 3maliger Umkristallisation aus Essigester 184–186° (Ausbeute 50 mg). UV.:  $\lambda_{\max}$ : 233 (4,72), 265 (3,71), 275 (3,79), 287 (3,71), 316 (3,43), 330 (3,55);  $\lambda_{\min}$ : 250 (3,53), 269 (3,68), 281 (3,63), 297 (3,08), 321 (3,34). IR.: 1720 (Sechsring-Keton), 1650 (C=C), 1625, 1605 (Aromat), 1235, 1222 (Äther), 895 (C-CH<sub>3</sub>). - NMR.: s. Tab. 9. - MS.: 394 (M<sup>+</sup>, 100), 366 (7), 311 (21), 298 (27), 283 (18), 281 (12), 269 (20), 252 (15), 239 (11), 155 (9), 143 (11), 141 (9), 128 (13), 115 (9).

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (394,51) Ber. C 85,24 H 6,64% Gef. C 85,02 H 6,56%

Schliesslich wurden aus den Frakt. 25–27 97 mg rohes 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (**23**, R=H) isoliert; Smp. nach Umkristallisation aus Äthanol 218–220° (45 mg).

3.1. *Behandlung von 21 mit NaOH/H<sub>2</sub>O/Dioxan*. 30 mg **21** wurden wie unter 2.1.1 beschrieben behandelt (Reaktionsdauer 8 Std.), wobei 19 mg **21** (nach Umkristallisation aus Chloroform/Äthanol Smp. 184–186°) und 4,5 mg **22** vom Smp. 121,5–124° (aus Äthanol) resultierten.

4. *Thermische Umlagerung von 2-Allyloxy-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl (26)*. - Eine Lösung von 1 g **26** in 10 ml Mesitylen wurde im Bombenrohr unter Vakuum 16 Std. auf 210° erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an 70 g Alox mit Benzol (Fraktionen 1–29) und Benzol/Äther 9:1 (Frakt. 30–42) chromatographiert (20 ml/Frakt).

Aus den Frakt. 4–14 resultierten 226 mg rohes 2'-Methyl-spiro[(1,2-dihydronaphthalin)-1,1'-(2',3'-dihydro-1'-H-naphtho[2,1-b]pyran)]-2-on (**28**); nach 2maliger Umkristallisation aus Äthanol (81 mg), Smp. 185–186°. - UV.:  $\lambda_{\max}$ : 232,5 (4,77), 276 (3,90), 287 (3,99), 312 (4,05);  $\lambda_{\min}$ : 257 (3,59), 280 (3,86), 292 (3,93);  $\lambda_{\text{Schulter}}$ : 266 (3,73), 330 (3,84). - IR.: 1660 (konj. Keton), 1620, 1605, 1595 (Aromat), 1230 (Äther). - NMR.: 7,80–7,60 (m; 2 arom. H), 7,67 (d, überlagert, J(3,4) = 10 Hz; H an C(4)), 7,44 (d x d, J = 8 Hz, J = 2 Hz; 1 arom. H), 7,17 (d, überlagert, J = 10 Hz; 1 arom. H), 7,35–6,55 (m; 6 arom. H), 6,42 (d, J(3,4) = 10 Hz; H an C(3)), 4,39 (t, J(gem) = 10 Hz, J(2', $\beta$ 3') = 10 Hz; H $\beta$  an C(3'))<sup>9</sup>, 3,97 (d x d, J(gem) = 10 Hz, J(2', $\alpha$ 3') = 3,5 Hz; H $\alpha$  an C(3'))<sup>9</sup>, 2,46 (symm. 9-Linien-m; H an C(2')), 0,83 (d, J(2',CH<sub>3</sub>) = 7 Hz; CH<sub>3</sub> an C(2')). - MS.: 326 (M<sup>+</sup>, 86), 298 (12), 297 (26), 283 (20), 269 (100), 255 (42), 239 (35), 226 (44), 126 (20), 120 (18), 115 (21), 113 (19).

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (326,40) Ber. C 84,64 H 5,56% Gef. C 84,67 H 5,80%

Eindampfen der Frakt. 20–25 lieferte 76 mg rohes 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (**23**, R=H) (Identifikation durch MS., IR., Smp.).

Aus den Frakt. 25–42 wurden 110 mg rohes 6,10b-äthano-4aexo,5,6,10b-tetrahydro-4H-dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]pyran-15-on (**27**) erhalten, welches nach 2maliger Umkristallisation aus Essigester bei 213,5–214,5° schmolz (Ausbeute 60 mg). - UV.:  $\lambda_{\max}$ : 233 (4,73), 265 (3,72), 276 (3,81), 287 (3,72), 316,5 (3,43), 330,5 (3,55);  $\lambda_{\min}$ : 250 (3,54), 269 (3,70), 282 (3,62), 297 (3,06), 321 (3,34). - IR.: 1720 (Sechsring-Keton), 1620, 1600 (Aromat), 1224 (Äther). - NMR.: s. Tab. 9. - MS.: 326 (M<sup>+</sup>, 100), 298 (67), 297 (36), 282 (27), 281 (32), 280 (20), 268 (18), 256 (26), 254 (25), 251 (20), 238 (21), 142 (28), 141 (22), 126 (35), 119 (19), 115 (15), 113 (18).

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (326,40) Ber. C 84,64 H 5,56% Gef. C 84,93 H 5,81%

4.1. *Behandlung von 27 mit NaOD/D<sub>2</sub>O/Dioxan*. Aus dem mit 17,5 mg **27** analog zu 2.1.3 ausgeführten Experiment resultierten nach Umkristallisation aus Essigester 12 mg 16,16-Dideuterio-6,10b-äthano-4aexo,5,6,10b-tetrahydro-4H-dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]pyran-15-on (d<sub>2</sub>-**27**) vom Smp. 205–206°. - MS.: 328 (M<sup>+</sup>, 100), 300 (71), 299 (39), 282 (34), 255 (24), 239 (14), 126 (32), 119,5 (16), 113 (17).

4.2. *Reduktion von 28*. 50 mg **28** in 10 ml Äther wurden mit 50 mg LiAlH<sub>4</sub> 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde ein ca. 1,7:1-Gemisch von syn-<sup>8</sup>) und anti-2-Hydroxy-2'-methyl-spiro[(1,2,3,4-tetrahydronaphthalin)-1,1'-(2',3'-dihydro-1'-H-naphtho[2,1-b]pyran)] (syn- und anti-**29**) (ca. 40 mg) erhalten, von dem ein NMR.-Spektrum aufgenommen

wurde: 7,70-7,45 (*m*; 2 arom. H), 7,25-6,60 (*m*; 8 arom. H), 4,95-3,90 (*m*; 3 H; in diesem Bereich sind das *t* von H $\beta$ -(3')<sup>9</sup>) von *syn*-**29** mit *J* = 10 Hz bei 4,73 ppm sowie das *t*  $\beta$ -(3')-Proton von *anti*-**29** bei 4,34 ppm (*J* = 10 Hz) erkennbar.), 3,30-2,80 (*m*; 2H), 2,70-1,90 (*m*; 3H), 1,52 (br. s; OH), 1,06 (*d*, *J* = 7 Hz; CH<sub>3</sub> an C(2') des Hauptisomeren *syn*-**29**), 0,68 (*d*, *J* = 7 Hz; CH<sub>3</sub> an C(2') von *anti*-**29**). Das oben erwähnte Gemisch von *syn*- und *anti*-**29** wurde in der üblichen Weise acetyliert und aufgearbeitet und das Produkt durch präp. DC. (Benzol) gereinigt. Es resultierten 17 mg rohes *syn*-2-Acetoxy-2'-methyl-spiro[1,2,3,4-tetrahydronaphthalin]-1,1'-(2',3'-dihydro-1'-H-naphtho[2,1-b]pyran (**30**), nach Umkristallisation aus Äthanol vom Smp. 176-177° (9 mg). - NMR.: 7,75-7,55 (*m*; 2 arom. H), 7,25-6,70 (*m*; 8 arom. H), 6,06 (*d* × *d*, *J* = 12 Hz, *J* = 6 Hz; H an C(2)), 4,70 (*t*, *J*(*gem*) = *J*(2', $\beta$ 3') = 11 Hz, H $\beta$ <sup>9</sup>) an C(3')), 4,19 (*d* × *d*, *J*(*gem*) = 11 Hz, *J*(2', $\alpha$ 3') = 4 Hz, H $\alpha$ <sup>9</sup>) an C(3')), 3,50-3,10 (*m*; 2H), 2,80-2,10 (*m*; 3H), 1,88 (s; Acetyl-CH<sub>3</sub>), 1,14 (*d*, *J*(2',CH<sub>3</sub>) = 7 Hz, CH<sub>3</sub> an C(2')). - MS.: 372 (*M*<sup>+</sup>, 100), 330 (13), 329 (38), 285 (40).

**5. Thermische Umlagerung von 2-Hydroxy-2'-( $\beta$ -methylallyloxy)-1,1'-binaphthyl (**23**).** - 1 g **23** wurde in 10 ml Mesitylen gelöst und im evakuierten Bombenrohr 96 Std. auf 210° erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Benzol) in 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl und ein Gemisch von **31** und dem Spaltungsnaphthol aufgetrennt. Aus letzterem Gemisch wurden durch präp. DC. (Benzol), neben 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (Rf kleiner) (aus beiden Chromatographien zusammen 250 mg), 36 mg rohes 4 $\alpha$ -exo-Methyl-6,10b-äthano-4a,5,6,10b-tetrahydro-4-H-dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]pyran-15-on (**31**) (Rf grösser) gewonnen. Nach Umkristallisation aus Chloroform/Äthanol (Ausbeute 20 mg) schmolz die Verbindung bei 267-269°. - UV.:  $\lambda_{\max}$ : 232 (4,67), 257 (3,67), 266 (3,73), 277 (3,76), 289 (3,67), 318 (3,33), 332 (3,43);  $\lambda_{\min}$ : 252 (3,63), 260 (3,67), 271 (3,70), 283 (3,64), 300 (3,15), 323 (3,24). - IR.: 1720 (Sechsring-Keton), 1620, 1600 (Aromat), 1235, 1220 (Äther). - NMR.: s. Tab. 9. - MS.: 340 (*M*<sup>+</sup>, 100), 312 (36), 298 (15), 297 (17), 283 (18), 282 (20), 281 (12), 270 (26), 269 (31), 257 (54), 239 (27), 141 (20), 128 (29), 126 (26), 115 (19).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (340,42) Ber. C 84,68 H 5,92% Gef. C 84,62 H 6,01%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Y. Nakamura, J. Zsindely & W. E. Oberhänsli, *Chimia* 28, 21 (1974).
- [2] J. Green & D. McHale, *Chemistry & Ind.* 1964, 1801.
- [3] J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen, H. Schmid & R. Barner, *Helv.* 56, 14 (1973).
- [4] U. Koch-Pomerantz, M. Müllly, J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [5] O. H. Wheeler & J. L. Mateos, *Canad. J. Chemistry* 36, 1431 (1958); E. L. Eliel & M. N. Rerick, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 1367 (1960).
- [6] K. Tori, Y. Takano & K. Kitahonoki, *Chem. Ber.* 97, 2798 (1964).
- [7] S. J. Cristol, T. W. Russel, J. R. Mohrig & D. E. Florde, *J. org. Chemistry* 31, 581 (1966).
- [8] J. Karle & I. L. Karle, *Acta crystallogr.* 21, 849 (1966).
- [9] O. Ermer & J. D. Dunitz, *Helv.* 52, 1861 (1969).
- [10] R. Destro, G. Filippini, C. M. Gramaccioli & M. Simonetta, *Tetrahedron Letters* 1969, 2493.
- [11] W. Klyne & V. Prelog, *Experientia* 16, 521 (1960).
- [12] H.-J. Hansen & H. Schmid, *Tetrahedron* 30, 1959 (1974); P. Vittorelli, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 51, 1457 (1968).
- [13] K. Takeda, S. Hagishita, M. Sugiura, K. Kitahonoki, I. Ban, S. Miyazaki & K. Kuriyama, *Tetrahedron* 26, 1435 (1970) und dort zitierte Literatur; J. Zuzach, *J. org. Chemistry* 37, 4481 (1973).
- [14] Cl. Moreau, F. Rouessac & J. M. Conia, *Tetrahedron Letters* 1970, 3527.
- [15] D. R. Buckle & E. S. Waight, *Chem. Commun.* 1969, 922.
- [16] A. Habich, R. Barner, R. M. Roberts & H. Schmid, *Helv.* 45, 1943 (1962).