

95. Ein neuer Reaktionsweg zu 1,3-Dicarbonylderivaten. Modelluntersuchungen am A/B-Teil von 3-Oxo-5 α -steroiden

von Hans Berbalk, Karl Eichinger und Willibald Winetzhammer

Institut für Organische Chemie, Abteilung für Analytische Chemie, Technische Universität Wien,
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien

(22.1.81)

A New Route to 1,3-Dicarbonyl Derivatives, Model Investigations on the A/B-Part of 3-Oxo-5 α -steroids

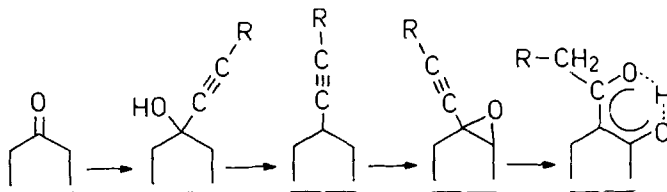
Summary

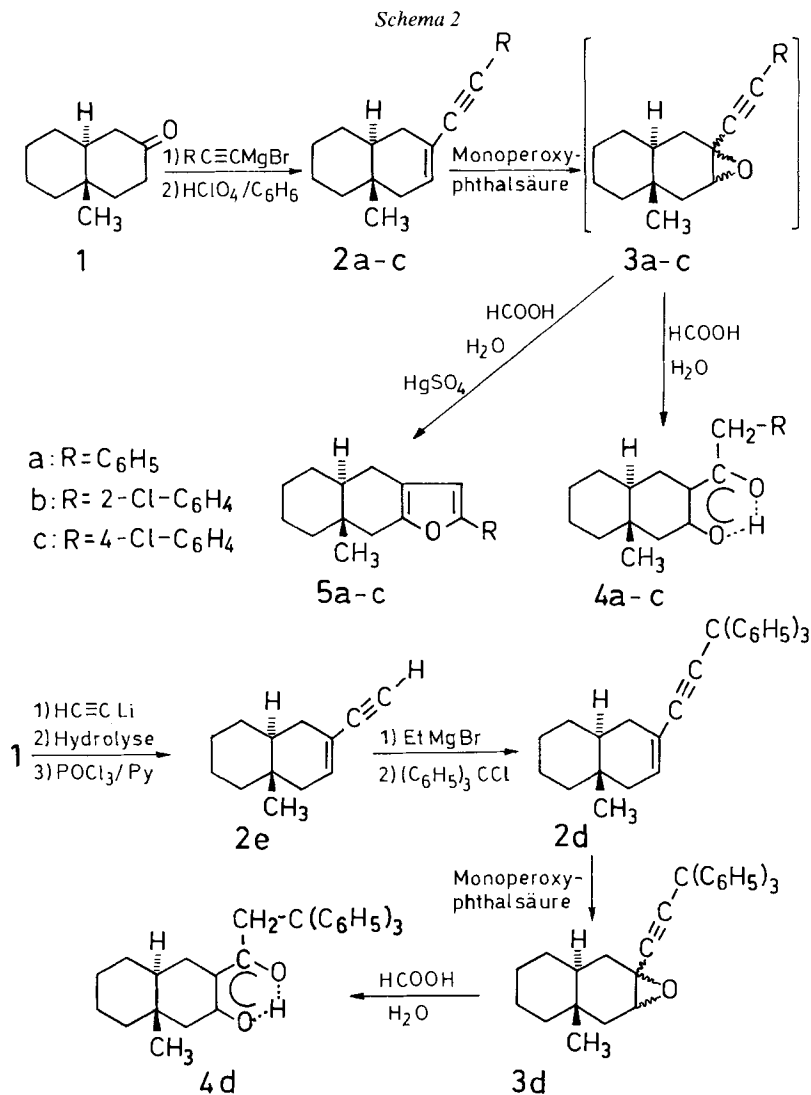
Starting from **1** the 1,3-dicarbonyl compounds **4a-d** were synthesized *via* the enynes **2a-e** and the relatively unstable epoxides **3a-d**. The latter were reacted with 95% formic acid to give **4a-d**; small amounts of the furane derivatives **5a-c** were identified as by-products in this last step. In the presence of catalytic amounts of HgSO₄ the epoxides **3a-c** yielded with 95% formic acid the furanes **5a-c**, but no detectable amounts of **4a-c**.

Die in *Schema 1* in allgemeiner Form formulierte und ausgehend von Cyclopentanon in früheren Mitteilungen [1-3] beschriebene Reaktionsfolge erschien grundsätzlich geeignet, ausgehend von Verbindungen mit vorgegebener Carbonylgruppe 1,3-Diketone herzustellen, bei denen am Ort der Carbonylgruppe ein Acylrest eintritt und zudem formal eine 1,2-Verschiebung der ursprünglichen Carbonylgruppe erfolgt.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Reaktionsfolge von *Schema 1* auch auf 3-Oxo-steroide anwendbar sein könnte, wurde diese an der Umsetzung der Modellverbindung **1** mit Arylacetylenen untersucht (s. *Schema 2*). Die Verbindung **1** enthält die Struktureinheit des A- und B-Ringes von 3-Oxo-steroiden und erlaubt die Vermeidung von möglichen komplizierenden Einflüssen einer Steroidmolekel sowie eine bessere Beweiskraft spektroskopischer Strukturaufklärungen.

Schema 1





Erste Versuche mit 1¹⁾ als Ausgangsmaterial liessen die Einführung eines Substituenten R an der Dreifachbindung, welcher die Kristallisationstendenz fördert, als wünschenswert erscheinen. Die Epoxide 3a-c wurden nämlich nur als thermisch instabile Öle isoliert, die sich sowohl bei der Reinigung durch HV.-Destillation als auch bei der präparativen Säulenchromatographie an Kieselgel zersetzten, wodurch ihre Charakterisierung verunmöglicht wurde. Ein geeigneter Substituent R dürfte die Triphenylmethylgruppe sein, welche folgendermassen

¹⁾ Zur Herstellung von 1 s. [4-6].

eingeführt wurde: Umsetzung von **1** mit Li-Acetylid, Dehydratisierung des so erhaltenen rohen Gemisches der epimeren Alkinole zum Enin **2e**, Grignard-Reaktion von **2e** mit Äthylmagnesiumbromid gefolgt von Umsetzung mit Tritylchlorid zum kristallinen **2d**, das leicht zum nach mehrfachem Umkristallisieren nach Schmelzpunkt, ¹H-NMR. und Mikroanalyse reinen **3d** epoxydiert wurde.

Die Enine **2a-e** enthielten je ca. 10% eines nach den ¹H-NMR.-Spektren und Mikroanalysenwerten doppelbindungsisomeren Produktes, das weder durch Destillation (bei **2e**) noch durch Chromatographie an Kieselgel (bei **2a-d**) abgetrennt werden konnte²⁾.

Die Strukturzuordnung der Enine **2a-e** erfolgte durch deren ¹H-NMR.-Spektren (s. exper Teil). Die Lage der Doppelbindung in **2a-e** lässt sich rückwärtsschliessend von den ¹H-NMR.-spektroskopisch festgelegten Strukturen der 1,3-Diketone **4a-d** und der Furane **5a-c** ableiten (Spektren im exper. Teil); sie ist in Übereinstimmung mit von *Amiard & Bucourt* [7] beschriebenen Ergebnissen über die Stabilität von Doppelbindungsisomeren der *trans*-Decalin-Reihe.

Die Konfiguration des Epoxidringes in **3a-d**, welcher sich bei der Umsetzung von **2a-d** mit Monoperoxyphthalsäure bildete, wurde nicht ermittelt; in Analogie zur Konfiguration von A-Ring-Epoxiden von Steroiden ist jedoch die Annahme eines zur angulären Methylgruppe *trans*-orientierten Oxiranringes plausibel.

Die Umsetzung von **3d** mit siedender wässriger Ameisensäure führte, in allerdings nur sehr geringer Ausbeute, vermutlich wegen starker sterischer Hinderung durch die Triphenylmethylgruppe zum erhofften 1,3-Diketon **4d**.

Nachdem somit die prinzipielle Anwendbarkeit des Reaktionsweges von *Schema 1* auch für **1** als Ausgangsverbindung gesichert war, wurden auf diesem Wege auch die Verbindungen **4a-c**³⁾ hergestellt. Dabei wurden die nach DC. zu 90-95% reinen Rohprodukte **3a-c** direkt durch Umsetzung mit siedender 95proz. Ameisensäure-Lösung in Ausbeuten von 40-60% in **4a-c** übergeführt. Als Nebenprodukte wurden jeweils ca. 10% (bzgl. **4a-c**) der entsprechenden Furanderivate **5a-c** im DC. durch Vergleich mit den wie nachstehend beschrieben synthetisierten Furanen **5a-c** identifiziert.

Bei der Reaktion der Epoxide **3a-c** mit 95proz. Ameisensäure-Lösung, jedoch unter Katalyse mit HgSO₄⁴⁾ entstanden die Furane **5a-c**, jedoch nach DC. (Bespriihen mit FeCl₃ in CH₃OH) keine Diketone **4a-c**. Unter der Annahme der intermediären Bildung eines 1,4-Diketons als Vorstufe zu **5a-c** stellt sich somit das unterschiedliche Reaktionsverhalten von **3a-c** als das Ergebnis einer durch Hg-Ionen gelenkten Addition von H₂O an die Dreifachbindung dar.

Die Autoren danken dem *Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit (Projektnummer 4173).

2) Vergleichbare Resultate wurden bereits für die Dehydratisierung von epimeren 3-Äthynyl-5a-cholestan-3-olen beschrieben [8].

3) Die in dieser Arbeit beschriebenen 1,3-Diketone liegen nach ihren ¹H-NMR.-Spektren in 10proz. Lösungen in CDCl₃ in ihrer Enolform vor.

4) Die Bildung von Furanen aus Äthynylepoxiden und Säuren unter Katalyse mit Hg-Ionen wurde von *Miller* [9] an einigen Beispielen bereits beschrieben.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. S. [8]. Abweichend davon wurden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in ca. 20proz. CDCl_3 -Lösungen und die IR.-Spektren in 0,8proz. KBr-Presslingen erhalten. Die Diketone **4a-d** gaben mit methanolischer FeCl_3 -Lösung beim Besprühen im DC. und in alkoholischen Lösungen sofort starke blaviolette, die Furane **5a-c** nur im DC. und erst nach einigen Min. schwache rotblaue Färbungen.

Herstellung von (\pm)-4a,8a-trans-4a-Methyl-2-phenyläthynyl-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalin (2a). Unter trockenem N_2 wurden zu einer Grignard-Lösung aus 1,4 g (57,6 mmol) Mg und 6,3 g (57,8 mmol) Äthylbromid in 60 ml abs. Äther 8,2 g (80,3 mmol) Phenylacetylen in 80 ml abs. Äther getropft und 2 Std. gekocht. Danach wurden 9,0 g (54,1 mmol) **1** (hergestellt nach [4-6]) in 100 ml abs. Äther innert 10 Min. zugetropft und 3 Std. gekocht. Nach Zersetzen mit 50 ml ges. NH_4Cl -Lösung wurde die Ätherphase mit H_2O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in 100 ml Benzol gelöst, mit 1,0 ml 70proz. HClO_4 -Lösung versetzt und 5 Min. gekocht. Nach Neutralisieren mit ges. NaHCO_3 -Lösung wurde mit H_2O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand gab nach Kugelrohrdestillation i.HV. 11,7 g (84,4%) schwach gelbliches Öl vom Sdp. 110-120°/0,001 Torr. - $^1\text{H-NMR}$: 7,5-7,1 (m, 5 H, 5 arom. H); 6,2-5,9 (m, ca. 0,9 H, H-C(3)); 5,9-5,7 (m, ca. 0,1 H, olefin. H eines isomeren Nebenproduktes); 2,4-0,8 (Signalhaufen, 13 H); 0,80 (s, 3 H, CH_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}$ (250,39) Ber. C 91,14 H 8,86% Gef. C 90,91 H 8,62%

Herstellung von (\pm)-4a,8a-trans-2-(2-Chlorphenyl)äthynyl-4a-methyl-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalin (2b). Grignard-Reaktion mit 1,75 g (72,0 mmol) Mg, 10,0 g (73,2 mmol) (2-Chlorphenyl)acetylen (hergestellt nach [10]), 7,7 g (70,7 mmol) Äthylbromid und 11,0 g (66,2 mmol) **1** sowie Dehydratisierung in 100 ml Benzol mit 1,0 ml 70proz. HClO_4 -Lösung analog **2a**. Nach HV.-Destillation im Kugelrohr bei 130-140°/0,5 Torr wurden 8,6 g (45,6%) farblose Kristalle vom Smp. 45-48° erhalten. - $^1\text{H-NMR}$: 7,5-7,0 (m, 4 H, 4 arom. H); 6,3-6,0 (m, ca. 0,9 H, H-C(3)); 6,0-5,8 (m, ca. 0,1 H, olefin. H eines isomeren Nebenproduktes); 2,4-0,8 (Signalhaufen, 13 H); 0,80 (s, 3 H, CH_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{Cl}$ (284,83) Ber. C 80,12 H 7,43% Gef. C 79,93 H 7,21%

Herstellung von (\pm)-4a,8a-trans-2-(4-Chlorphenyl)äthynyl-4a-methyl-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalin (2c). Grignard-Reaktion mit 0,88 g (36,2 mmol) Mg, 3,85 g (35,3 mmol) Äthylbromid, 5,0 g (36,6 mmol) 4-Chlorphenylacetylen (hergestellt nach [10]) und 5,5 g (33,1 mmol) **1** sowie Dehydratisierung in 50 ml Benzol mit 0,5 ml 70proz. HClO_4 -Lösung analog **2a**. Aus Hexan umkristallisiert wurden 3,1 g (32,9%) farblose Kristalle vom Smp. 44-46° erhalten. - $^1\text{H-NMR}$: 7,30 (s, 4 H, 4 arom. H); 6,2-6,0 (m, ca. 0,9 H, H-C(3)); 6,0-5,8 (m, ca. 0,1 H, olefin. H eines isomeren Nebenproduktes); ca. 2,5-0,8 (Signalhaufen, 13 H); 0,85 (s, 3 H, CH_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{Cl}$ (284,83) Ber. C 80,12 H 7,43% Gef. C 80,05 H 7,19%

Herstellung von (\pm)-4a,8a-trans-4a-Methyl-2-(3,3,3-triphenyl-1-propinyl)-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalin (2d). Unter trockenem N_2 wurden zu einer Grignard-Lösung aus 0,73 g (30,0 mmol) Mg und 3,3 g (30,3 mmol) Äthylbromid in 60 ml abs. Äther 5,0 g (28,7 mmol) **2e** in 80 ml abs. Äther getropft und 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Danach wurden 7,5 g (26,9 mmol) Tritylchlorid in 50 ml abs. Äther tropfenweise zugefügt und 3 Std. bei RT. gerührt. Nach Zersetzen mit H_2O wurde die Ätherphase mit H_2O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, aus Essigester umkristallisiert, gab 5,1 g (42,7%) farblose Kristalle, Smp. 195-197°. - $^1\text{H-NMR}$: 7,20 (s, 15 H, 15 arom. H); 6,1-5,8 (m, ca. 0,9 H, H-C(3)); 5,8-5,6 (m, ca. 0,1 H, olefin. H eines isomeren Nebenproduktes); 2,5-0,8 (Signalhaufen, 13 H); 0,85 (s, 3 H, CH_3).

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}$ (416,61) Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,46 H 7,88%

Herstellung von (\pm)-4a,8a-trans-2-Äthynyl-4a-methyl-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalin (2e). Zu einer Li-Acetylid-Lösung aus 2,5 g (360,2 mmol) Li und überschüssigem Acetylen in 2,5 l fl. NH_3 wurden 15,0 g (90,2 mmol) **1** in 200 ml abs. Äther getropft. Es wurde 2 Std. unter Rückfluss gerührt und danach mit 70 g Weinsäure in 200 ml H_2O hydrolysiert. Nach Verdampfen des NH_3 wurde mit Äther erschöpfend extrahiert, die Ätherphase mit H_2O neutralgewaschen und getrocknet. Nach Eindampfen wurden 15,3 g öliges Rückstand erhalten. Dieser wurde in 100 ml abs. Pyridin

gelöst, tropfenweise mit 15,0 g POCl_3 in 100 ml abs. Pyridin versetzt und 2 Std. bei 95° gehalten. Nach Giessen auf Eis wurde mit Petroläther erschöpfend extrahiert, die Petrolätherphase mit verd. HCl-Lösung vom Pyridin befreit, getrocknet und eingedampft. Destillation über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonnen gab 5,7 g (36,6%) **2e** als farblose Flüssigkeit, Sdp. $70\text{--}75^\circ/0,05$ Torr. - $^1\text{H-NMR.}$: 6,1-5,9 (*m. ca.* 0,9 H, H-C(3)); 5,9-5,8 (*m. ca.* 0,1 H, olefin. H eines isomeren Nebenproduktes); 2,40 (*s.* 1 H, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 2,0-0,8 (Signalhaufen, 13 H); 0,80 (*s.* 3 H, CH_3).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ (174,29) Ber. C 89,59 H 10,41% Gef. C 89,35 H 10,20%

Herstellung von (\pm)-*4a,8a-trans-2\xi,3\xi-Epoxy-4a-methyl-2-(3,3,3-triphenyl-1-propinyl)perhydronaphthalin (3d)*. Zu einer Lösung von 4,1 g (9,84 mmol) **2d** in 100 ml CHCl_3 wurden bei RT. 5,38 g (29,5 mmol) Monoperoxyphthalsäure in 30 ml Äther gegeben. Die Hauptmenge Äther wurde bei RT. i.V. abdestilliert und der Rückstand 58 Std. bei RT. belassen. Nach Filtration wurde das Filtrat mit Äther verdünnt, mit 5proz. NaOH-Lösung erschöpfend extrahiert, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, aus Essigester umkristallisiert, gab 3,2 g (75,2%) farblose Kristalle, Smp. $214\text{--}215^\circ$. - $^1\text{H-NMR.}$: 7,25 (*s.* 15 H, 15 arom. H); 3,45-3,30 (*m.* 1 H, H-C(3)); 2,3-0,9 (Signalhaufen, 13 H); 0,85 (*s.* 3 H, CH_3).

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}$ (432,61) Ber. C 88,85 H 7,46% Gef. C 89,05 H 7,53%

Herstellung von (\pm)-*4a,8a-trans-8a-Methyl-3-phenylacetyl-3,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalin-2(1H)-on (4a)*. Epoxydierung von 6,3 g (25,2 mmol) **2a** mit 13,8 g (75,6 mmol) Monoperoxyphthalsäure in *ca.* 1M Lösung in Äther wie für **3d**: 4,2 g rohes Epoxid **3a**, das ohne weitere Reinigung weiter mit HCOOH umgesetzt wurde. Dazu wurden 4,2 g rohes **3a** (nach DC. *ca.* 95% rein) mit 800 ml 95proz. HCOOH-Lösung 30 Min. unter heftigem Rühren unter Rückfluss gekocht, mit H_2O verdünnt und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde mit ges. NaHCO_3 -Lösung neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, aus 2-Propanol umkristallisiert, lieferte 2,8 g (39,1% bzgl. **2a**) farblose Kristalle, Smp. 79° . - $^1\text{H-NMR.}$: 15,89 (*s.* 1 H, enol. H); 7,32 (*s.* 5 H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$); 3,71 (*s.* 2 H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$); *ca.* 2,5-2,0 (sehr br. *m.* 1 H, H-C(4a)); 2,10 (*s.* 4 H, 2 H-C(1) und 2 H-C(4), überlagert mit Signal von H-C(4a)); *ca.* 2,0-0,9 (*m.* 8 H, 2 H-C(5), 2 H-C(6), 2 H-C(7) und 2 H-C(8)); 0,81 (*s.* 3 H, CH_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (284,40) Ber. C 80,24 H 8,51% Gef. C 80,09 H 8,61%

Herstellung von (\pm)-*4a,8a-trans-3-(2-Chlorphenyl)acetyl-8a-methyl-3,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalin-2(1H)-on (4b)*. Epoxydierung von 4,0 g (14,0 mmol) **2b** mit 7,6 g (42,0 mmol) Monoperoxyphthalsäure in *ca.* 1M Lösung in Äther wie für **3d** beschrieben: 3,8 g rohes Epoxid **3b**, nach DC. *ca.* 90% rein. Wie für **4a** beschrieben wurden 3,8 g rohes **3b** mit 700 ml 95proz. HCOOH-Lösung umgesetzt und aufgearbeitet. Aus 2-Propanol wurden 2,6 g (58,2% bzgl. **2b**) farblose Kristalle vom Smp. 104° erhalten. - $^1\text{H-NMR.}$: 15,66 (*s.* 1 H, enol. H); 7,4-7,0 (4 H, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$); 3,80 (*s.* 2 H, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$); *ca.* 2,5-2,0 (sehr br. *m.* 1 H, H-C(4a)); 2,10 (*s.* 4 H, 2 H-C(1) und 2 H-C(4), überlagert mit Signal von H-C(4a)); *ca.* 2,0-0,9 (*m.* 8 H, 2 H-C(5), 2 H-C(6), 2 H-C(7), 2 H-C(8)); 0,81 (*s.* 3 H, CH_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClO}_2$ (318,85) Ber. C 71,57 H 7,27% Gef. C 71,69 H 7,41%

Herstellung von (\pm)-*4a,8a-trans-3-(4-Chlorphenyl)acetyl-8a-methyl-3,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalin-2(1H)-on (4c)*. Epoxydierung von 4,0 g (14,0 mmol) **2c** mit 7,6 g (42,0 mmol) Monoperoxyphthalsäure in *ca.* 1M Lösung in Äther wie für **3d** beschrieben: 3,9 g rohes **3c**, nach DC. *ca.* 95% rein. Wie für **4a** beschrieben wurden 3,9 g rohes **3c** mit 600 ml 95proz. HCOOH-Lösung umgesetzt und aufgearbeitet. Aus 2-Propanol umkristallisiert wurden 1,9 g (42,6% bzgl. **2c**) farblose Kristalle, Smp. $136\text{--}137^\circ$, erhalten. - $^1\text{H-NMR.}$: 15,80 (*s.* 1 H, enol. H); 7,30 und 7,10 (scheinbares AB-System, $J=9$, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$); 3,66 (*s.* 2 H, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$); *ca.* 2,5-2,0 (sehr br. *m.* 1 H, H-C(4a)); *ca.* 2,0-0,9 (*m.* 8 H, 2 H-C(5), 2 H-C(6), 2 H-C(7), 2 H-C(8)); 0,81 (*s.* 3 H, CH_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClO}_2$ (318,85) Ber. C 71,57 H 7,29% Gef. C 71,64 H 7,35%

Herstellung von (\pm)-*4a,8a-trans-8a-Methyl-3-(3,3,3-triphenylpropionyl)-3,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalin-2(1H)-on (4d)*. Analog zur Herstellung von **4a** wurden 2,0 g (4,62 mmol) **3d** mit 500 ml 95proz. HCOOH-Lösung umgesetzt und aufgearbeitet. Durch Säulenchromatographie (Benzol) wurden nach Eindampfen der mit FeCl_3 in Methanol eine blaue Färbung gebenden Fraktionen und

Umkristallisieren aus 2-Propanol 20 mg (0,96%) farblose Kristalle vom Smp. 186–188° erhalten. - IR.: 3050, 2920, 2840, 1590 sehr br.

$C_{32}H_{34}O_2$ (450,63) Ber. C 85,29 H 7,61% Gef. C 85,28 H 7,64%

Herstellung von (\pm)-4a,8a-trans-8a-Methyl-2-phenyl-4,4a,5,6,7,8,8a,9-octahydronaphtho[2,3-b]furan (**5a**). Aus 450 mg (1,8 mmol) **2a** wurden analog der Vorschrift für **3d** 300 mg rohes **3a** erhalten (nach DC. ca. 90% rein), welches mit 10 mg HgSO₄ und 50 ml 95proz. HCOOH-Lösung wie für **4a** beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet wurde. Aus 2-Propanol umkristallisiert wurden 50 mg (10,4% bzgl. **2a**) farblose Kristalle vom Smp. 67–68° gewonnen. - ¹H-NMR.: 7,8–6,9 (*m*, 5 H, 5 arom. H); 6,40 (*s*, 1H, H–C(3)); 2,38 (*s*, 2 H, isolierte CH₂, überlagert mit Signalen von H–C(4a) und CH₂); ca. 2,6–0,9 (Signalhaufen, H–C(4a) und CH₂); 0,80 (*s*, 3 H, CH₃).

$C_{19}H_{22}O$ (266,39) Ber. C 85,67 H 8,32% Gef. C 85,63 H 8,24%

Herstellung von (\pm)-4a,8a-trans-2-(2-Chlorphenyl)-8a-methyl-4,4a,5,6,7,8,8a,9-octahydronaphtho[2,3-b]furan (**5b**). Aus 316 mg (1,11 mmol) **2b** wurden analog der Vorschrift für **3d** 300 mg rohes **3b** (nach DC. ca. 90% rein) erhalten, welches mit 15 mg HgSO₄ und 50 ml 95proz. HCOOH-Lösung wie für **5a** beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet wurde. Aus 2-Propanol 165 mg (49,4% bzgl. **2b**) farblose Kristalle, Smp. 68–70°. - ¹H-NMR.: 7,9–7,0 (*m*, 4 H, 4 arom. H); 6,91 (*s*, 1H, H–C(3)); 2,40 (*s*, 2 H, isolierte CH₂, überlagert mit Signalen von H–C(4a) und CH₂); ca. 2,6–0,9 (Signalhaufen, H–C(4a) und CH₂); 0,85 (*s*, 3 H, CH₃).

$C_{19}H_{21}ClO$ (300,83) Ber. C 75,86 H 7,04% Gef. C 75,71 H 7,16%

Herstellung von (\pm)-4a,8a-trans-2-(4-Chlorphenyl)-8a-methyl-4,4a,5,6,7,8,8a,9-octahydronaphtho[2,3-b]furan (**5c**). Aus 0,65 g (2,82 mmol) **2c** wurden analog der Vorschrift für **3d** 0,53 g rohes **3c** (nach DC. ca. 95% rein) hergestellt, welches mit 30 mg HgSO₄ in 200 ml 95proz. HCOOH-Lösung wie für **5a** beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet wurde. Aus 2-Propanol 0,13 g (18,9% bzgl. **2c**) farblose Kristalle, Smp. 103–105°. - ¹H-NMR.: 7,9–6,0 (*m*, 4 H, 4 arom. H); 6,41 (*s*, 1H, H–C(3)); 2,40 (*s*, 2 H, isolierte CH₂, überlagert mit Signalen von H–C(4a) und CH₂); ca. 2,6–0,9 (Signalhaufen, H–C(4a) und CH₂); 0,80 (*s*, 3 H, CH₃).

$C_{19}H_{21}ClO$ (300,83) Ber. C 75,86 H 7,04% Gef. C 75,71 H 7,21%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Eichinger, Monatsh. Chem. 107, 1493 (1976).
- [2] K. Eichinger, Monatsh. Chem. 108, 959 (1977).
- [3] K. Eichinger, Monatsh. Chem. 108, 981 (1977).
- [4] J. A. Marshall & W. I. Fanta, J. Org. Chem. 29, 2501 (1964).
- [5] M. Yanagita, K. Yamakawa, A. Tahara & H. Ogura, J. Org. Chem. 20, 1767 (1955).
- [6] R. G. Carlson & N. S. Behn, J. Org. Chem. 32, 1363 (1967).
- [7] G. Amiard & R. Bucourt, Bull. Soc. Chim. Fr. 1978, 350.
- [8] H. Berbalk, K. Eichinger & R. Schuster, Helv. Chim. Acta 60, 2499 (1977).
- [9] D. Miller, J. Chem. Soc. (C) 1969, 12.
- [10] M. M. Otto, J. Am. Chem. Soc. 56, 1393 (1934).