

1. Solvolyseversuche bei Verbindungen vom Typus des $\Delta^{1,9}$ -10-Hydroxymethyl-octalins

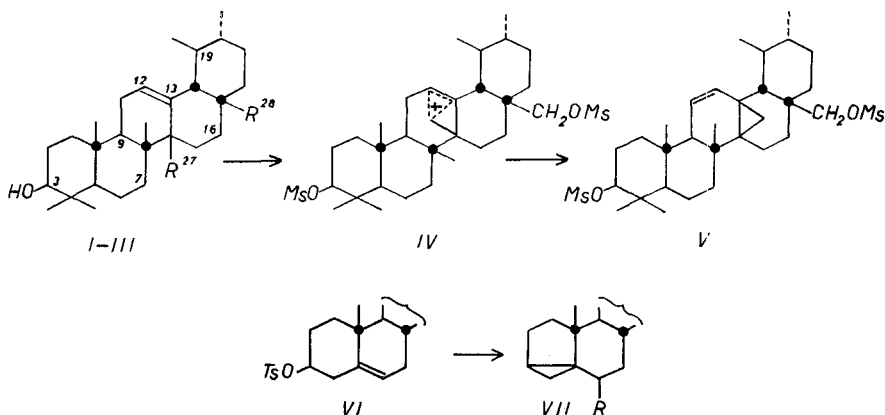
von J. W. Rowe¹⁾, A. Melera, D. Arigoni, O. Jeger und L. Ruzicka.

Herrn Prof. Dr. A. Stoll zum 70. Geburtstag gewidmet²⁾.

(12. X. 56.)

1. Einleitung.

Im Zuge der experimentellen Verknüpfung der Chinovasäure (I) mit dem α -Amyrin (II) konnte gezeigt werden, dass bei der Behandlung des Chinoventriols ($\Delta^{12,13}$ -3 β , 27, 28-Trihydroxy-ursen, III) mit Mesitylchlorid und Pyridin die homoallylische Gruppierung im Ring C einheitlich zu einem Vinyl-cyclopropan-System umgewandelt wird, unter Entstehung der hexacyclischen Verbindung V³⁾. Ein solches Verhalten war nicht etwa unerwartet, gelingt es doch zum Beispiel, wie bereits 1932 W. Stoll im Laboratorium von Windaus zeigte, aus dem analogen homoallylischen System des Δ^5 -3 β -Tosyloxy-cholestens (VI) in glatter Reaktion 3,5-cyclo-Derivate (vgl. z. B. VII) zu erhalten⁴⁾. Im Lichte reaktionsmechanischer Betrachtungen, die in neuerer Zeit über das reaktive Verhalten von homoallylischen Systemen



I R = COOH; II R = CH₃; III R = CH₂OH

¹⁾ Gegenwärtige Adresse: Division of Wood Chemistry, U. S. Forest Products, Madison 5, Wisc., USA.

²⁾ Siehe Festschrift A. Stoll, Sandoz AG., Basel 1957.

³⁾ A. Zürcher, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **37**, 2145 (1954).

⁴⁾ W. Stoll, Z. physiol. Chem. **207**, 147 (1932).

angestellt wurden⁵), lässt sich der Übergang III $\rightarrow$ V auf eine schnell verlaufende Solvolyse der Mesylester-Gruppe am C-27 zurückführen, die durch das π -Elektronensystem der homoallylischen Doppelbindung wesentlich gefördert wird. Der entstehende π -Komplex IV stabilisiert sich durch Abstossung des (axialen) Wasserstoffs von C-11 zum hexacyclischen Produkt V. Der ausserordentlich glatte Verlauf dieser Reaktion, die zu einem sonst schwer zugänglichen, einen Cyclopropanring enthaltenden polycyclischen Ringsystem führte, veranlasste uns, ihre allgemeine Brauchbarkeit sowie die für ihren Verlauf massgebenden Faktoren zu untersuchen. Nachfolgend wird der qualitative Verlauf der Solvolyse von zwei weiteren homoallylischen Verbindungen vom Typus III beschrieben.

2. Herstellung von [0, 1, 4, 4]-Tricyclo-undecan (XVII).

Als einfachste Modellverbindung für die Solvolyseversuche wählten wir das noch unbekannte $\Delta^{1,9}$ -10-Hydroxymethyl-octalin (XI), das in einer zweistufigen Reaktionsfolge, ausgehend vom $\Delta^{1,9}$ -2-Keto-10-carbäthoxy-octalin (VIII)⁶), zugänglich ist.

Die Umsetzung von VIII mit Äthandithiol in Gegenwart von Bortrifluorid-Ätherat lieferte in nahezu quantitativer Ausbeute die ölige Thioketal-Verbindung IX, welche direkt mit Raney-Nickel zu X reduktiv entschweifelt wurde⁷). Die Lage der Doppelbindung in X geht aus dem IR.-Absorptionsspektrum hervor, in welchem bei 815 cm^{-1} eine starke, für dreifach substituierte Doppelbindung typische Bande auftritt, während das Gebiet 675 bis 715 cm^{-1} (*cis*-substituierte Olefine) leer erscheint. Diese Feststellung ist wichtig, da beim Übergang IX $\rightarrow$ X eine Verschiebung der Doppelbindung in die $\Delta^{1,2}$ -Lage *a priori* nicht auszuschliessen war⁸). Die Carbäthoxy-Gruppe von X wurde schliesslich mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert, wobei das kristalline $\Delta^{1,9}$ -10-Hydroxymethyl-octalin (XI) entstand, welches auch durch Bildung eines 3,5-Dinitrobenzoates charakterisiert wurde.

In ersten orientierenden Versuchen wurde XI mit Mesylchlorid und Pyridin bei 20° behandelt, wobei ein stabiles, jedoch in reiner Form nicht isoliertes Mesylat XII entstand, das sich erst bei 100° unter

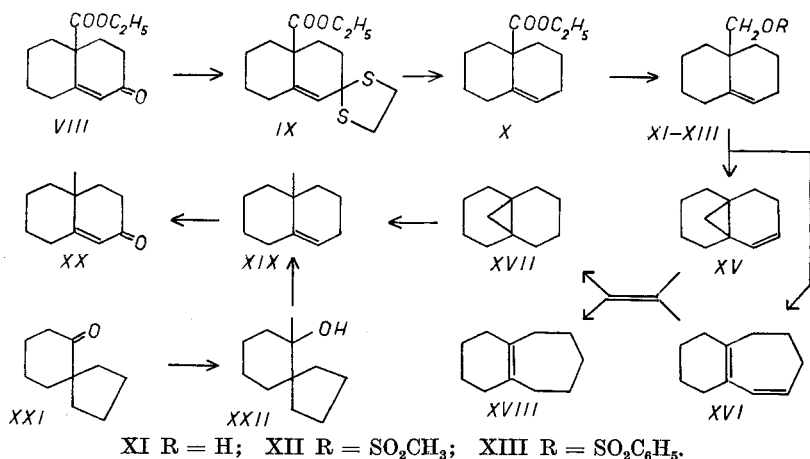
⁵) Vgl. besonders *M. Simonetta & S. Winstein*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 18 (1954); *E. M. Kosower & S. Winstein*, *ibid.* **78**, 4347, 4354 (1956); *A. Streitwieser jr.*, Chem. Rev. **56**, 725—729 (1956).

⁶) *E. C. du Feu, E. J. McQuillin & R. Robinson*, J. chem. Soc. **1937**, 53; *E. J. McQuillin & R. Robinson*, *ibid.* **1941**, 586; *A. S. Hussey, H. P. Liao & R. H. Baker*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4727 (1953); *W. G. Dauben, R. C. Tweit & R. L. MacLean*, *ibid.* **77**, 48 (1955); *A. S. Dreiding & A. J. Tomasewski*, *ibid.* **77**, 411 (1955).

⁷) Da die Carbäthoxy-Gruppe von IX durch das in üblicher Weise bereitete Raney-Nickel stets teilweise verseift wird, wurde der Katalysator vor Gebrauch mit 0,01 n. Essigsäure gewaschen.

⁸) Vgl. z. B. *M. V. Mijović, W. Voser, H. Heusser & O. Jeger*, Helv. **35**, 964 (1952); *P. Striebel & Ch. Tamm*, Helv. **37**, 1094 (1954).

Bildung einer geringen Menge Kohlenwasserstoffe und sehr starker Verharzung zersetzte. Bedeutend instabiler war erwartungsgemäss das Benzolsulfonat XIII, das bereits nach einigem Stehen bei Zimmer-temperatur spontan Zersetzungserscheinungen zeigte.

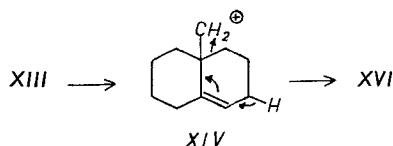


Die Solvolyse von XIII wurde nun in kochendem Pyridin unter Stickstoffatmosphäre vorgenommen; es entstand dabei ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen C₁₁H₁₆. Eine gas-chromatographische Analyse zeigte, dass in diesem Gemisch mindestens vier Produkte vorliegen, wovon 2 nur in untergeordneter Menge (je etwa 8%). Über die Natur der zwei Hauptkomponenten A (etwa 58%) und B (etwa 26%), lieferten zunächst die spektroskopischen Eigenschaften des Solvolysgemisches wertvolle Anhaltspunkte. So treten im UV.-Absorptionsspektrum zwei deutliche Banden hervor, deren eine (Maximum bei 212 mμ, log ε = 3,82) mit dem Vorliegen einer Vinyl-cyclopropyl-Gruppe (vgl. XV) verträglich ist⁹). Das zweite Maximum bei 253 mμ (log ε = rund 3,0) deutet auf ein konjugiertes Diensystem hin, das wohl in der zweiten Hauptkomponente des Gemisches (B) enthalten ist. Dies könnte bedeuten, dass bei der Solvolyse von XIII zum Teil unter *Wagner-Meerwein*-Umlagerung eine Ringerweiterung stattgefunden hat, die im Hinblick auf die Neopentyl-Teilstruktur von XIII nicht unerwartet ist¹⁰). Dem zweifach ungesättigten Produkt B käme dann die Struktur eines [0,4,5]-Bicyclo-undecadiens zu (vgl. z. B. XVI),

⁹) Über die spektralen Eigenschaften der Vinyl-cyclopropyl-Gruppe sind in der Literatur spärlich Angaben zu finden. Nach *J. J. Cahill jr., N. E. Wolff & E. S. Wallis, J. org. Chemistry* **18**, 720 (1953), weist 3,5-cyclo-Δ⁶-Cholesten ein Maximum bei 204 mμ (log ε = 4,2) auf. Die Verbindung V von *A. Zürcher et al.*³) absorbiert bei 224–225 mμ (log ε = 3,66).

¹⁰) Eine analoge Ringerweiterung wurde inzwischen von *W. G. Dauben & J. R. Rogan* (vgl. dazu *A. Streitwieser jr., loc. cit.*⁵), S. 708) bei der Solvolyse der Tosylate von *cis*- und *trans*-10-Hydroxymethyl-decalin beobachtet.

dessen Entstehung durch die Folge XIII $\rightarrow$ XIV $\rightarrow$ XVI beschrieben werden kann.



Eine weitere Stütze für die Zuteilung der Konstitutionsformeln XV und XVI an die beiden Hauptkomponenten des Solvolyseproduktes lieferte das IR.-Absorptionsspektrum des Kohlenwasserstoffgemisches. Augenfällig darin sind Banden bei 3058, 2990, 1013 und 874 (?) cm^{-1} (Cyclopropanring)¹¹), sowie bei 1660 cm^{-1} (konjugiertes Dien); dagegen treten hier keine Banden bei 1370 und 1380 cm^{-1} auf, welche bekanntlich für Methyl-Gruppen charakteristisch sind.

Es stellte sich nun die Aufgabe, die an Hand spektroskopischer Befunde angenommene Konstitution von XV zu beweisen. Da eine Abtrennung der tricyclischen Verbindung XV durch sorgfältige fraktionierte Destillation infolge grosser Luftunbeständigkeit des Solvolysegemisches nicht in Betracht kam, wurde letzteres einer katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Platindioxyd in Methanol-lösung unterworfen, wobei nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff die Hydrierung zum Stillstand kam. Das Hydrierungsprodukt $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ enthält laut Gas-chromatogramm eine Hauptkomponente (etwa 52%), welche wohl – wie nachfolgend gezeigt wird – mit dem gesättigten [0,1,4,4]-Tricyclo-undecan (XVII) identisch ist. Die relativ hohe Endabsorption dieses Gemisches im UV. ($\log \epsilon = 3,11$ bei 216 $\text{m}\mu$) spricht aber für die Anwesenheit einer weiteren, ungesättigten Komponente (rund 37 % laut Gas-chromatogramm), deren Doppelbindung unter den angewandten Reduktionsbedingungen nicht abgesättigt wurde. Es könnte sich wohl um das $\Delta^{10,11}$ -[0,4,5]-Bicyclo-undecen (XVIII) handeln.

Zwecks Abtrennung der gesättigten Verbindung XVII von dem noch ungesättigten Isomeren XVIII war es ratsam, obiges Gemisch der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ wiederholt mit Osmium(VIII)-oxyd zu behandeln. Auf diese Weise liess sich in rund 60% Ausbeute eine Kohlenwasserstoff-Fraktion isolieren, die nun, auch nach längerer Reaktionsdauer, mit Osmium(VIII)-oxyd nicht mehr reagierte. Die Reinheit des so gewonnenen Präparates liess sich nach gas-chromatographischer Analyse auf mindestens 93% schätzen. Das Verfahren, welches zur Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffs führte, dessen physikalische Konstanten (vgl. experimenteller Teil) und blassgelbe Farb-

¹¹) Für die Zuordnung der Banden bei 1000–1030 cm^{-1} und 2950–3035 vgl. A. R. H. Cole, J. chem. Soc. 1954, 3807; für die Banden bei 865–900 vgl. V. A. Slabey, J. Amer. chem. Soc. 76, 3605 (1954).

reaktion mit Tetranitromethan, sowie schliesslich das IR.-Absorptionsspektrum mit den Banden bei 3051, 2990, 1013 und 881 cm^{-1} (Cyclopropanring) und keiner für Methylgruppen typischen Absorption bei 1370 und 1380 cm^{-1} , sprechen stark für das Vorliegen der gesuchten Verbindung XVII.

Eine weitere Stütze für diese Formel war die Isomerisierung von XVII mit Bortrifluorid-Ätherat in Eisessig, die zum $\Delta^{1,9}$ -10-Methyloctalin (XIX) führte. Da jedoch auch diese Verbindung in der Literatur bisher nicht beschrieben war, stellte sich uns zunächst noch die Aufgabe, XIX auf einem unabhängigen Wege synthetisch zu bereiten.

Das 2,2-Tetramethylen-cyclohexanon-(1) (XXI), das bekanntlich bei der Einwirkung von Säure auf Cyclopentanon-pinakon entsteht¹²), wurde mit Methylmagnesiumjodid zum tert. Alkohol XXII umgesetzt. Behandlung dieses letzteren mit Bortrifluorid-Ätherat in Eisessig lieferte in einheitlicher Reaktion den gesuchten Kohlenwasserstoff XIX¹³). Der Identitätsbeweis für die beiden Präparate von XIX stützt sich auf den weitgehend ähnlichen Verlauf der IR.-Absorptionsspektren, auf die genau gleiche Lage der Maxima im Gas-chromatogramm und schliesslich auf die Überführung mittels tert. Butylechromat in das $\Delta^{1,9}$ -10-Methyloctalon-(2) (XX), welches in beiden Fällen in Form des Semicarbazons gefasst und mit authentischem Material verglichen wurde¹⁴).

3. $\Delta^{12,13}$ -18,28-cyclo-3 β -Hydroxy-oleanen (XXX).

Die zweite Verbindung vom Typus des $\Delta^{1,9}$ -10-Hydroxymethyloctalins (XI), die wir auf die Fähigkeit eines homoallylischen Ringschlusses untersuchten, war wiederum ein Umwandlungsprodukt eines pentacyclischen Triterpen-Derivats, das $\Delta^{13,18}$ -3 β -Acetoxy-28-hydroxy-oleanen (XXIV), welches durch partielle alkalische Hydrolyse des bekannten Diacetats XXIII¹⁵) erhalten wird. Im Gegensatz zum Verhalten des Chinoventriols (III), bei dem das homoallylische C-27-Mesylat auch unter sehr milden Bedingungen nicht gefasst werden konnte, gelang nun bei der Umsetzung von XXIV mit Mesylchlorid und Pyridin bei 0–5° die Isolierung des kristallinen Mesylats XXV; erst beim Erwärmen auf 100° weist dieses Zersetzungserscheinungen auf. Wie bei der einfachen Modellsubstanz XIII lässt sich die Solvolyse von XXV in siedendem Pyridin glatt durchführen, wobei in guter

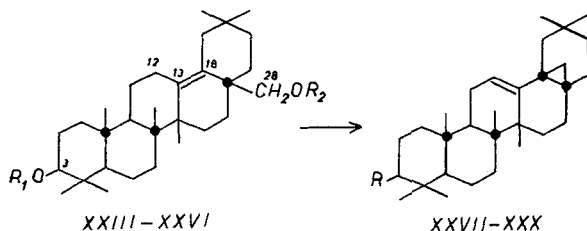
¹²) Vgl. C. R. Walter jr., J. Amer. chem. Soc. **74**, 5185 (1952), wo auch die älteren Literaturangaben zu finden sind.

¹³) Der einheitliche Verlauf dieser Umlagerung, die in hoher Ausbeute XIX lieferte, lässt erwarten, dass dieses Verfahren praktische Bedeutung für die Herstellung angular substituierter $\Delta^{1,9}$ -Octaline besitzen könnte.

¹⁴) Vgl. A. S. Hussey, H. P. Liao & R. H. Baker, loc. cit.⁶). Für die Überlassung einer authentischen Probe von XX möchten wir auch an dieser Stelle Prof. V. Prelog und Dr. W. König bestens danken.

¹⁵) D. H. R. Barton & C. J. W. Brooks, J. chem. Soc. **1951**, 257.

Ausbeute eine einheitliche Verbindung $C_{32}H_{50}O_2$ entsteht, die mit Tetranitromethan eine rötlichgelbe Farbreaktion gibt und im IR.-Absorptionsspektrum Banden bei 3056 und 1027 cm^{-1} (Cyclopropanring) sowie 1653 und 808 cm^{-1} ($>C=CH-$) besitzt. Diese Eigenschaften und insbesondere das scharfe UV.-Absorptionsmaximum bei $217\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,64$, weisen auf das Vorliegen einer Vinyl-cyclopropan-Gruppierung im Solvolysprodukt hin. Für das Solvolysprodukt $C_{32}H_{50}O_2$ darf daher mit guten Gründen die Konstitutionsformel XXVII eines $\Delta^{12,13}$ -18,28-cyclo-3 β -Acetoxy-oleanens zur Diskussion gestellt werden.



XXIII $R_1 = R_2 = \text{Ac}$; XXIV $R_1 = \text{Ac}$, $R_2 = \text{H}$; XXV $R_1 = \text{Ac}$, $R_2 = \text{SO}_2\text{CH}_3$;
 XXVI $R_1 = R_2 = \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$; XXVII $R = \text{OAc}$; XXVIII $R = \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$;
 XXIX $R = \text{H}$; XXX $R = \text{OH}$.

Eine alternative Darstellung der hexacyclischen Verbindung XXVII führte über das Dibenzolsulfonat XXVI, dessen Solvolyse in kochendem Pyridin das Monobenzolsulfonat XXVIII gab. Reduktion dieses letzteren mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte wechselnde Mengen des Kohlenwasserstoffes XXIX und des Alkohols XXX, welcher schliesslich mit Acetanhydrid-Pyridin zu XXVII acetyliert wurde.

4. Diskussion der Resultate.

Die beim Chinoventriol (III)³ sowie in den Abschnitten 2 und 3 dieser Arbeit beschriebenen Solvolysversuche lassen erwarten, dass Verbindungen vom Typus des $\Delta^{1,9}$ -10-Hydroxymethyl-octalins (XI) zum homoallylischen Ringschluss allgemein fähig sind. Obwohl genaue kinetische Untersuchungen noch nicht vorliegen, zeigen schon die bisherigen experimentellen Feststellungen, dass die Solvolyse des C-27-Mesylyls von III am schnellsten verläuft, während die Modellverbindungen XIII, XXV und XXVIII etwas langsamer, jedoch mit vergleichbaren Geschwindigkeiten reagieren. Für diesen Unterschied lässt sich bei Betrachtung der Modelle eine Erklärung finden, besonders wenn man berücksichtigt, dass für wirksames Eintreten eines anchimerischen Effektes der Doppelbindung zwei sterische Voraussetzungen erfüllt sein müssen. Erstens sollen die Enden der π -Orbitale der Doppelbindung und des bei der Solvolyse entstehenden leeren p-Orbitals derart überlappen können, dass die elektronische Beschaffenheit des Kom-

plexes derjenigen eines Cyclopropanringes ähnelt, und, ferner, soll beim Abgang der solvolysierten Gruppe eine Konstellation vorliegen, die einen Angriff der π -Elektronen der Doppelbindung auf das entstehende Carboniumion gestattet (anti-Lage der Abgangsgruppe in bezug auf die Doppelbindung)⁵⁾. Diese geometrischen Voraussetzungen einer SN_1 -Solvolyse im homoallylischen System sind in Figur A schematisch dargestellt.

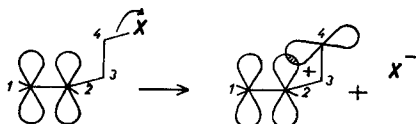
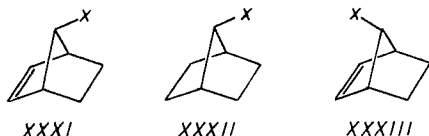


Fig. A.

Es ist klar, dass jeder Faktor, der zu einer räumlichen Stabilisierung der für die Solvolyse günstigen Konstellation beiträgt, die Komplexbildung massgebend beeinflusst. Im einfachsten aliphatischen Beispiel führt die freie Drehbarkeit der Bindungen C-2–C-3 und C-3–C-4 hauptsächlich zur thermodynamisch stabileren, gestreckten Konstellation der Molekeln, so dass sich die Doppelbindung gar nicht oder nur in kleinem Masse am Solvolysenvorgang beteiligen kann. Nahezu ideale Verhältnisse liegen hingegen bei der Verbindung XXXI vor, die in Folge der Komplexbildung ("anchimeric assistance") 10^{11} mal schneller als das gesättigte Analogon XXXII solvolysiert¹⁶⁾. Dagegen bleibt erwartungsgemäss eine solche Beschleunigung bei der Verbindung XXXIII mit syn-Lage der Abgangsgruppe und der Doppelbindung aus¹⁷⁾.



Ähnliche Verhältnisse wie bei XXXI findet man auch beim Chinoventriol III, dessen C-27-Hydroxymethyl-Gruppe durch das starre, pentacyclische Ringsystem in einer streng axialen Lage festgehalten wird (Ebene C-27, C-14, C-13 beinahe senkrecht zur Ebene C-12, C-13, C-14). Ferner, was uns sogar wichtiger erscheint, ist in III die Hydroxymethyl-Gruppe C-27 derart durch die 1,3-Wechselwirkung der axialen Wasserstoffatome 7α , 9 und 16α und insbesondere durch das Methin C-19 beeinflusst, dass ihre freie Drehbarkeit weitgehend aufgehoben wird, wonach sich gerade diejenige Konstellation einstellt, in welcher die Abgangsgruppe anti-Stellung zur Doppelbindung besitzt.

¹⁶⁾ S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton & R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4183 (1955), sowie S. Winstein & M. Shatavsky, ibid. **78**, 592 (1956).

¹⁷⁾ J. D. Roberts, F. O. Johnson & R. A. Carboni, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5692 (1954).

In Zusammenhang damit sei erinnert, dass die Isolierung eines C-27-Mesyl-Derivates von III auch bei relativ milden Bedingungen nicht gelang¹⁸⁾.

Im Einklang mit diesen Betrachtungen ist auch das Verhalten der Mesylate XII und XXV, sowie der Benzolsulfonate XIII und XXVIII, bei welchen die räumlichen Voraussetzungen für den hom allylischen Ringschluss nur teilweise erfüllt sind. In beiden Verbindungspaaren kann die Seitenkette von der streng axialen Stellung ausweichen, wobei im Grenzfall eine in bezug auf den ungesättigten Ring quasi äquatoriale Konstellation möglich erscheint¹⁹⁾. Zusätzlich wirkt sich noch die Drehbarkeit dieser Seitenkette aus, die bei XII, XIII, XXV und XXVIII beträchtlich weniger als beim Chinoventriol gehindert ist, so dass die Solvolyse erst unter energischeren Bedingungen vor sich geht. Besonders bei der einfachen Modells substanz XIII dürften diese Faktoren eine Rolle spielen und die bei ihrer Solvolyse stattfindende *Wagner-Meerwein*-Umlagerung begünstigen.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil²⁰⁾.

A. Herstellung von [0, 1, 4, 4]-*Tricyclo-undecan* (XVII).

$\Delta^{1,9}$ -10-Carbäthoxy-octalin (X). 11,1 g $\Delta^{1,9}$ -2-Keto-10-carbäthoxy-octalin (VIII)⁶⁾ wurden mit 9,4 g Äthandithiol und 10 cm³ Bortrifluorid-Ätherat vermischt, wobei sich die Lösung unter Aufwärmung rot verfärbte. Nach 15 min rührte man das Reaktionsgemisch in Wasser ein, extrahierte mit Äther und wusch die ätherische Lösung erschöpfend

¹⁸⁾ Für das Vorliegen von Wechselwirkungen zwischen C-27 und der Doppelbindung in 12—13 spricht auch das anomal hohe spezifische Drehungsvermögen von C-27-Oxo-Derivaten der Ursan-Reihe. So zum Beispiel besitzt das $\Delta^{12,13}$ -27,28-Dioxo-ursen vom Schmelzpunkt 188 bis 190° [α]_D = +271° (c = 0,91 in Chloroform) und das entsprechende 3-Oxo-Derivat vom Schmelzpunkt 174—176° [α]_D = +261° (c = 0,72 in Chloroform). Vgl. A. Zürcher, Diss. ETH., Zürich 1955, S. 24, 65.

¹⁹⁾ Dieses Argument wurde im Rahmen eines organisch-chemischen Kolloquiums an der ETH von PD. Dr. A. S. Dreiding vertreten, dem wir auch an dieser Stelle für den interessanten Diskussionsbeitrag bestens danken möchten.

²⁰⁾ Sämtliche Smp. sind korrigiert und wurden in einer evakuierten Kapillare bestimmt. Die spezifischen Drehungen wurden in einem Rohr von 1 dm Länge in Chloroformlösung bestimmt. Die IR.-Spektren wurden auf einem *Perkin-Elmer*-A-21-Apparat mit Natriumchloridprisma aufgenommen. Die Region 2800—3100 cm⁻¹ wurde mit einem *Perkin-Elmer*-“single beam“-Apparat mit Lithiumfluoridprisma untersucht.

Für die Gas-chromatogramme bediente man sich einer zwischen 150° und 180° thermostatierten Kolonne von 2 m Länge und 0,6 cm innerem Durchmesser, wobei als stationäre Phase *Emulphor*-0 (Polyäthylenglykol mit Octadecylalkohol einseitig veräthert) mit 5% Stearinsäure und als Träger *Celite* verwendet wurden (Verhältnis *Celite*/stationäre Phase 6:4).

Die Verbindungen wurden durch pV-Werte charakterisiert, welche folgendermassen definiert sind:

$$pV = T [\log V_R^0 (\text{Substanz}) - \log V_R^0 (n\text{-Decan})],$$

wobei T die absolute Temperatur (in °K) und V_R^0 das Retentionsvolumen (in cm³) bedeuten. Vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit von E. Kováts & E. Heilbronner, *Chimia* 1956, im Druck.

mit 2-n. Natronlauge. Nach der Aufarbeitung resultierten 14,9 g eines farblosen Öls, welches im Hochvakuum (0,1 mm) bei 154–156° destillierte.

$C_{15}H_{22}O_2S_2$ Ber. C 60,39 H 7,43% Gef. C 59,87 H 7,39%

Es liegt das Thioketal IX vor.

Zur Gewinnung von X wurden 14,5 g des rohen Thioketals IX in wenig Aceton gelöst und die Lösung langsam zu einer kochenden Suspension von 100 g Raney-Nickel in 600 cm³ eines Aceton-Essigester-(5:1)-Gemisches zugegeben, welche zur Desaktivierung des Katalysators bereits 2 h unter Rückfluss erhitzt worden war. Nach 12 h wurde die Lösung vom Katalysator abfiltriert, eingengt und das erhaltene Öl in einem Vigreux-Kolben am Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert. Die Mittelfraktion — 5,7 g vom Sdp. 120–130°/12 mm — wurde zur Analyse nochmals in einem Kragenkolben destilliert; Sdp. 120–121°/10 mm, $n_D = 1,492$, gelbe Farbreaktion mit Tetranitromethan.

$C_{13}H_{20}O_2$ Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 75,07 H 9,61%

$\Delta^{1,9}$ -10-Hydroxymethyl-octal $\dot{a}$ lin (XI). Eine Lösung von 9,2 g des ungesättigten Esters X in 40 cm³ abs. Äther wurde tropfenweise einer Suspension von 2,3 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 cm³ abs. Äther zugegeben und das Gemisch 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung resultierten 7,3 g eines teilweise kristallisierenden Rohproduktes, welches unzersetzt bei 124 bis 126°/10 mm destillierte und aus Pentan bei –10° kristallisiert werden konnte; Smp. 69,5–70°.

$C_{11}H_{18}O$ Ber. C 79,46 H 10,92% Gef. C 78,88 H 11,01%

Das in üblicher Weise bereitete 3,5-Dinitrobenzoat von XI konnte in der Kälte aus Pentan oder Methanol umkristallisiert werden. Smp. 102–103°.

$C_{18}H_{20}O_6N_2$ Ber. C 59,99 H 5,59% Gef. C 59,91 H 5,46%

[0, 1, 4, 4]-Tricyclo-undecan (XVII). Eine Lösung von 8,3 g des kristallinen $\Delta^{1,9}$ -10-Hydroxymethyl-octal $\dot{a}$ lins (XI) in 25 cm³ Pyridin wurde unter Eiskühlung mit 17,7 g Benzolsulfochlorid versetzt und über Nacht stehengelassen; anschliessend wurde auf Eiswasser gegossen, in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und schliesslich bei Zimmertemperatur im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Das erhaltene rohe Benzolsulfonat XIII verharzte bereits beim vorsichtigen Erwärmen auf dem Wasserbade oder beim längeren Stehen bei Zimmertemperatur. Es wurde daher in 250 cm³ abs. Pyridin gelöst und die Lösung zwecks Solvolyse über Nacht unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluss unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde auf ein Gemisch von 500 cm³ Pentan, 300 cm³ konz. Salzsäure und 700 g zerhacktem Eis gegossen, die Pentanschicht mehrmals mit verdünnter Salzsäure, Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen und schliesslich über Natriumsulfat getrocknet. Die trockene Pentanlösung wurde nun durch eine Säule von 250 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) filtriert, das Filtrat vorsichtig eingengt und der Rückstand — 3,1 g eines farblosen Öls — im Wasserstrahlvakuum zwischen 80 und 88° destilliert. Das so gewonnene Präparat verharzte schon nach kurzem Stehen an der Luft. Zur Analyse wurde die Mittelfraktion erneut in einem Kragenkolben destilliert; Sdp. 81–82° (Badtemperatur)/10 mm; orangefarbene Farbreaktion mit Tetranitromethan.

$C_{11}H_{16}$ Ber. C 89,12 H 10,88% Gef. C 89,17 H 10,70%

Gas-chromatogramm. pV-Werte: 315 (58%); 350 (26%); 384 (8%); 531 (8%).

Es liegt ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$ vor, welches hauptsächlich aus den Verbindungen XV und XVI (bzw. den Doppelbindungsisomeren von XVI) bestehen dürfte. 2,4 g dieses Gemisches wurden nun in 30 cm³ Methanol gelöst und in Anwesenheit von 50 mg Platindioxyd hydriert, wobei nach 5 h 1 Mol Wasserstoff aufgenommen wurde. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung verdünnte man mit Wasser, extrahierte mehrmals mit Pentan, dampfte das Lösungsmittel vorsichtig ab und destillierte den Rückstand im Wasserstrahlvakuum; Sdp. 76–88° (Badtemperatur)/10 mm. Das Destillat, welches mit Tetranitromethan eine deutlich gelbe Farbreaktion gab, wies im Gas-chromatogramm 4 Maxima mit den pV-Werten: 272 (52%); 377 (37%); 339 (6%) und 325 (5%) auf.

$C_{11}H_{18}$ Ber. C 87,92 H 12,08% Gef. C 87,94 H 12,18%

Es liegt ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{18}$ vor, welches hauptsächlich aus den Verbindungen XVII und XVIII bestehen dürfte.

Zwecks Isolierung von XVII wurden nun 1,65 g dieses Kohlenwasserstoffgemisches, gelöst in 10 cm³ abs. Äther, über Nacht mit 1,0 g Osmium(VIII)-oxyd behandelt, danach das Lösungsmittel eingedampft und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Es wurden so 1,15 g Substanz gewonnen, die nochmals, zur Entfernung der letzten Spuren von ungesättigten Anteilen, mit Osmium(VIII)-oxyd oxydiert wurde. Nach der Aufarbeitung und Destillation im Wasserstrahlvakuum erhielt man 571 mg einer Mittelfraktion, die folgende Konstanten zeigte: Sdp. 76—77°/10 mm; Sdp. 211°/760 mm; d_4^{24} 0,911; n_D^{24} 1,4876; MR_D : Ber. 47,2; Gef. 47,5.

$C_{11}H_{18}$ Ber. C 87,92 H 12,08% Gef. C 87,73 H 12,12%

Farbreaktion mit Tetranitromethan: blassgelb. Das Präparat reagiert nicht mehr mit Osmium(VIII)-oxyd.

Gas-chromatogramm. pV-Werte: 275 (93%); 378 (7%). Das zweite Maximum dürfte eher auf eine minime Zersetzung von XVII im Gas-chromatogramm als auf eine Verunreinigung hinweisen, da das aus dem Gas-chromatogramm zurückgewonnene Präparat mit Osmium(VIII)-oxyd nun schwach reagierte.

B. $\Delta^{1,9}$ -10-Methyl-octalin (XIX) und $\Delta^{1,9}$ -10-Methyl-octalon-(2) (XX).

1. *Durch Isomerisierung des [0,1,4,4]-Tricyclo-decans (XVII)*. Eine Lösung von 814 mg des reinen Kohlenwasserstoffs XVII in 8,2 cm³ Eisessig wurde mit 1,3 cm³ Bortrifluorid-Ätherat versetzt und über Nacht unter Rückfluss gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das in Pentan gelöste Reaktionsgemisch durch eine Säule aus 50 g Aluminiumoxyd (Akt. I) filtriert und das Filtrat nach Abdampfen des Lösungsmittels in einem Kragenkolben fraktioniert destilliert. Zur Analyse gelangte eine Mittelfraktion vom Sdp. 76—77°/10 mm; n_D^{24} 1,4926, die mit Tetranitromethan eine deutliche Farbreaktion zeigte.

$C_{11}H_{18}$ Ber. C 87,92 H 12,08% Gef. C 87,67 H 12,28%

Gas-chromatogramm. pV-Werte: 288 (70%); 333 (2%); 383 (28%).

2. *Herstellung aus dem Bicyclopentyl-1,1'-diol (Cyclopentanon-pinakon)*¹²⁾. 53,1 g Bicyclopentyl-1,1'-diol vom Smp. 107—109° wurden 2 h mit 40 cm³ 20-proz. Schwefelsäure gekocht und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 38,5 g des rohen 2,2-Tetramethylen-cyclohexanons-(1) (XXI)¹²⁾, welches in Form seines bei 188—190° schmelzenden Semicarbazons (aus verdünntem Methanol) analysiert wurde.

$C_{11}H_{19}ON_3$ Ber. C 63,12 H 9,15% Gef. C 63,14 H 9,14%

5 g des nicht gereinigten Ketons XXI, gelöst in 10 cm³ abs. Äther, wurden nun langsam zu einer aus 10 g Methyljodid und 2 g Magnesium in 20 cm³ abs. Äther bereiteten Grignard-Verbindung getropft und das Gemisch 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung chromatographierte man das in Pentan gelöste Reaktionsgemisch durch eine Säule aus 150 g Aluminiumoxyd (Akt. I). Aus dem Filtrat liess sich zunächst 1 g einer Kohlenwasserstoffraktion vom Sdp. 75°/10 mm (Badtemperatur, Kragenkolben) isolieren, die an Hand des UV-Absorptionsspektrums $\lambda_{\max} = 240 \mu$, $\log \epsilon = 4,36$ (in Alkohol) sehr wahrscheinlich reines $\Delta^{1,1'}$ -Bicyclo-pentadien²¹⁾ (Verunreinigung des nicht gereinigten Präparates von XXI) darstellt.

$C_{10}H_{14}$ Ber. C 89,49 H 10,51% Gef. C 89,29 H 10,73%

Mit feuchtem Äther liessen sich aus der Säule insgesamt 4,4 g eines Öls eluieren, welches einheitlich bei 102—104°/9 mm destillierte.

$C_{11}H_{20}O$ Ber. C 78,51 H 11,98% Gef. C 78,25 H 11,88%

Es liegt das 1-Methyl-2,2-tetramethylen-cyclohexanol-(1) (XXII) vor.

²¹⁾ E. de Barry Barnett & C. A. Lawrence, J. chem. Soc. 1935, 1104.

Zwecks Überführung in den Kohlenwasserstoff XIX behandelte man 725 mg XXII, gelöst in 5 cm³ Eisessig, bei 20° mit 2 cm³ Bortrifluorid-Ätherat, wobei sich fast momentan eine ölige Schicht ausschied. Nach 2 h wurde in üblicher Weise aufgearbeitet und der chromatographisch gereinigte Kohlenwasserstoff in einem Dreikragenkölbechen fraktioniert destilliert. Sdp. 75°/9 mm, n_D^{24} 1,4951; d_4^{24} 0,905; MR_D : Ber. 48,2; Gef. 48,4. Die Verbindung zeigt im Gas-chromatogramm ein einziges Maximum $p_V = 0,288$. Farbreaktion mit Tetranitromethan: gelb.

$C_{11}H_{18}$ Ber. C 87,92 H 12,08% Gef. C 87,97 H 12,12%

$\Delta^{1,9}$ -10-Methyl-octalon-(2) (XX). 1 g des synthetisch aus 2,2-Tetramethylen-cyclohexanon-(1) (XXI) bereiteten Kohlenwasserstoffes XIX wurde über Nacht mit einer Mischung von 10 cm³ Eisessig und 25 cm³ einer Lösung von tert. Butylchromat in Benzol (140 mg Chrom(VI)-oxyd/cm³) bei 20° behandelt. Nach der Aufarbeitung resultierten 500 mg Neutralprodukte, welche im Kragenkolben bei 98° (0,1 mm, Badtemperatur) siedeten und ein UV.-Absorptionsmaximum bei 240 m μ , $\log \epsilon = 4,12$ (in Alkohol) zeigten. Es liegt XX vor, dessen in üblicher Weise bereitetes und aus verdünntem Methanol umkristallisiertes Semicarbazon bei 202–203° schmolz.

$C_{12}H_{19}ON_3$ Ber. C 65,12 H 8,65% Gef. C 65,05 H 8,64%

In gleicher Weise wurde auch aus dem durch Isomerisierung von XVII erhaltenen $\Delta^{1,9}$ -10-Methyl-octalin (XIX) in guter Ausbeute das Semicarbazon von XX erhalten.

Gef. C 65,08 H 8,66%

Die beiden Semicarbazon-Präparate waren nach Smp., Misch-Smp. und den IR.-Absorptionsspektren mit einem authentischen Präparat¹⁴⁾ identisch.

C. $\Delta^{12,13}$ -18,28-cyclo-Oleanen-Derivate.

$\Delta^{13,18}$ -3 β -Acetoxy-28-hydroxy-oleanen (XXIV). Eine Lösung von 975 mg $\Delta^{13,18}$ -3 β ,28-Diacetoxy-oleanen (XXIII)¹⁵⁾ in 20 cm³ abs. Dioxan wurde mit 4,4 cm³ einer 0,42-n. Lösung von Kaliumhydroxyd in 90-proz. Äthanol 16 h bei 20° hydrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch an einer Säule aus 20 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert, wobei mit Benzol insgesamt 480 mg XXIV eluiert werden konnten. Zur Analyse gelangte ein aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiertes und im Hochvakuum bei 200° sublimiertes Präparat vom Smp. 232–233°; $[\alpha]_D = -32^\circ$ ($c = 0,85$).

$C_{32}H_{52}O_3$ Ber. C 79,28 H 10,81% Gef. C 79,39 H 10,54%

$\Delta^{13,18}$ -3 β -Acetoxy-28-mesyloxy-oleanen (XXV). 1,5 g des Monoacetats XXIV, gelöst in 40 cm³ abs. Pyridin, versetzte man bei 0° tropfenweise mit einer Lösung von 2 cm³ Mesylchlorid in 5 cm³ Pyridin. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 0° stehen gelassen, dann in Wasser eingerührt und in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, auf wenige Kubikzentimeter eingeeengt und schliesslich mit Petroläther versetzt. Es resultierten so 1,58 g Nadeln vom Smp. 95–97°, die nach mehrmaliger Kristallisation aus Äther-Petroläther konstant bei 119–120° (unter Zersetzung) schmolzen. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 20° drei Tage getrocknet; $[\alpha]_D = -54^\circ$ ($c = 1,06$).

$C_{33}H_{54}O_5S$ Ber. C 70,43 H 9,67% Gef. C 70,91 H 9,97%

$\Delta^{13,18}$ -3 β -Acetoxy-18,28-cyclo-oleanen (XXVII). 2 g des Mesylates XXV in 25 cm³ Pyridin kochte man unter Rückfluss 2½ h. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 1,82 g Substanz erhalten, welche zwecks Reinigung in Petroläther-Benzol-(4:1)-Gemisch gelöst und durch eine Säule aus 50 g Aluminiumoxyd (Akt. II) filtriert wurde. Aus Benzol-Äthanol kristallisierten 1,24 g Blättchen vom Smp. 249–251°, die zur Analyse drei Tage im Hochvakuum bei 120° getrocknet wurden; $[\alpha]_D = +22^\circ$ ($c = 1,40$).

$C_{32}H_{50}O_2$ Ber. C 82,34 H 10,80% Gef. C 82,37 H 10,81%

$\Delta^{13,18}$ -3 β ,28-Di-benzolsulfonyloxy-oleanen (XXVI). 2,6 g $\Delta^{13,18}$ -3 β ,28-Dihydroxy-oleanen¹⁵⁾ in 75 cm³ Pyridin versetzte man bei 0° mit 15 cm³ Benzolsulfochlorid. Das

Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 20° stehengelassen und dann in üblicher Weise aufgearbeitet. Das amorphe, ziemlich instabile Di-benzolsulfonat XXVI wurde zur Analyse mehrmals aus Methylenchlorid-Pentan umgefällt; Zersetzung bei 85—88°.

$C_{42}H_{58}O_6S_2$ Ber. C 69,77 H 8,09 Gef. C 70,31 H 8,85%

$\Delta^{12,13,3}\beta$ -Benzolsulfonyloxy-18,28-cyclo-oleanen (XXVIII). 2,5 g des nicht gereinigten Dibenzolsulfonates XXVI, gelöst in 75 cm³ abs. Pyridin, wurden während 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung kristallisierte man das Solvolysprodukt aus Methylenchlorid-Hexan; Smp. 109—110°.

$C_{36}H_{52}O_3S$ Ber. C 76,55 H 9,28% Gef. C 76,34 H 9,16%

$\Delta^{12,13,18,28}$ -cyclo-Oleanen (XXIX) und $\Delta^{12,13,18,28}$ -cyclo-3 β -Hydroxy-oleanen (XXX). Eine Lösung von 500 mg des rohen Benzolsulfonates XXVIII in 10 cm³ abs. Äther liess man zu einer Suspension von 300 mg Lithiumaluminiumhydrid in 50 cm³ abs. Äther zutropfen und erhitzte das Gemisch 4 h unter Rückfluss. Nach der Aufarbeitung resultierten 380 mg Kristalle, die an einer Säule aus 12 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurden. Die mit Petroläther-Benzol-(10:1)-Gemisch erhaltenen Eluate liessen sich aus Benzol-Methanol umkristallisieren; Smp. 188—190°, Farbreaktion mit Tetranitromethan rotbraun. Analysiert wurde ein im Hochvakuum bei 150° sublimiertes Präparat.

$C_{30}H_{48}$ Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 87,99 H 11,65%

Es liegt die Verbindung XXIX vor.

Die Äthereluate des obigen Chromatogramms kristallisierten aus Hexan in Nadeln vom Smp. 244—247°. Zur Analyse gelangte ein drei Tage im Hochvakuum bei 90° getrocknetes Präparat; UV.-Spektrum $\lambda_{\max}$ 217 m μ , $\log \epsilon = 3,82$ (in Alkohol); $[\alpha]_D = +13^\circ$ ($c = 0,92$).

$C_{30}H_{48}O$ Ber. C 84,80 H 11,39% Gef. C 84,68 H 11,19%

Es liegt der freie Alkohol XXX vor, dessen Veresterung mit Acetanhydrid-Pyridin zum Acetat XXVII führte.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung W. Manser) ausgeführt. Die Diskussion der von Frl. E. Aeberli aufgenommenen IR.-Absorptionsspektren verdanken wir Herrn Prof. Hs. H. Günthard, die Gas-chromatogramme Herrn Dr. E. Kováts.

SUMMARY.

Solvolysis of $\Delta^{1,9}$ -10-hydroxymethyl-octaline benzenesulfonate (XIII) yields as the chief product [0,1,4,4]- Δ^1 -tricyclo-undecene (XV), the structure of which was subsequently proven by chemical means. In a competing reaction involving molecular rearrangement some bicyclic compound XVI is also found. Similarly $\Delta^{12,18,28}$ -cyclo compounds have been isolated in the solvolysis of $\Delta^{13,18}$ -28-mesylates or benzenesulfonates of the oleanane series, thus supporting the view that homoallylic ring closure is the major reaction occurring in the solvolysis of compounds which contain the $\Delta^{1,9}$ -10-hydroxymethyl-octaline system.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.