

Aliphatische Flüssigkristalle, 3<sup>1)</sup>

## Flüssig-kristalline 2-Cyclohexyldecaline

Wolfgang Sucrow\* und Herbert Wolter

Fachbereich Chemie und Chemietechnik der Universität-Gesamthochschule Paderborn,  
Warburger Str. 100, D-4790 Paderborn

Eingegangen am 24. September 1984

Aus dem sterisch einheitlichen Keton **1** wird über die isolierten Zwischenstufen **2**, **3** und **5** der Alkohol **6a** dargestellt, für dessen Ester **6b–l** und Ether **6m–v** die Schmelz- und Klärpunkte angegeben werden.

Aliphatic Liquid Crystals, 3<sup>1)</sup>

### Liquid Crystalline 2-Cyclohexyldecalins

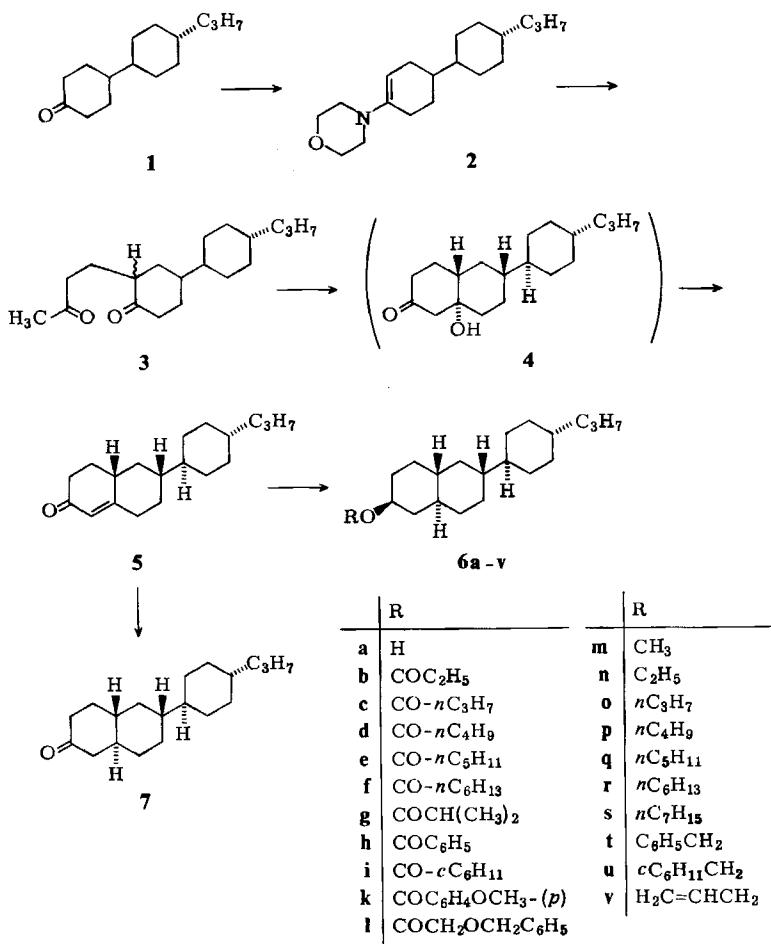
The alcohol **6a** is prepared from the sterically pure ketone **1** via the isolated intermediates **2**, **3**, and **5**. The esters **6b–l** and the ethers **6m–v** of **6a** exhibit the indicated melting and clearing points.

In den letzten Jahren finden rein aliphatische Flüssigkristalle aus Cyclohexanringen zunehmende Beachtung<sup>2)</sup>. Sie besitzen häufig breite nematische Bereiche, niedrige Viskosität und niedrige optische Doppelbrechung, wie sie bei Basismaterialien für Dielektrika von verdillten Zellen mit besonders winkelunabhängigem Kontrast von Bedeutung sind. Ein charakteristisches Beispiel sind die von *Eiden-schink* und *Mitarbb.*<sup>3)</sup> beschriebenen Bicyclohexylverbindungen.

Wir bemühen uns, Ausschnitte des Steroidgerüstes als Vorlage zur Synthese derartiger Verbindungen heranzuziehen, wie das z.B. bei den Perhydrophenanthren-Derivaten erfolgreich realisiert werden konnte<sup>1,4)</sup>. Das Ringsystem der hier beschriebenen Titelverbindungen stellt einen Ausschnitt aus einem D-Homostroid dar.

Unlängst haben *Zollinger* und *Mitarbb.*<sup>5)</sup> Flüssigkristalle mit dem entsprechenden aromatischen 2-Phenylnaphthalin-Ringgerüst beschrieben. Eine Fülle von nematischen, 2,6-disubstituierten Decalinen stellten *Boller* und *Mitarbb.*<sup>6)</sup> in einem Patent zusammen, und *Petrzilka* und *Schleich*<sup>7)</sup> beschrieben einige 6-(4-Acylcyclohexyl)- und 6-(4-Alkylcyclohexyl)-2-alkyldecahydronaphthaline, die bereits das in dieser Arbeit behandelte hydrierte Ringgerüst besaßen.

Unsere Absicht war jedoch, dem Steroid-Modell folgend, in 2-Stellung funktionalisierte 6-(4-Alkylcyclohexyl)decahydronaphthaline herzustellen und ihre Eigenschaften zu überprüfen, und wir wandten uns dazu dem Perhydro-6-(*trans*-4-propylcyclohexyl)-2-naphthalinol (**6a**) zu.



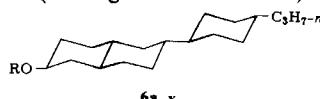
Zu dessen Synthese setzten wir nach GC und <sup>13</sup>C-NMR (11 Signale) sterisch einheitliches 4-(*trans*-4-Propylcyclohexyl)cyclohexanon (**1**)<sup>8)</sup> zum Enamin **2** um und alkylierten dieses mit Methylvinylketon. Dabei erhält man zwei Stereoisomere **3** im Verhältnis 56:44 mit den Retentionszeiten 3.97 und 4.17 min. Beim Kochen mit Säure verschiebt sich das Verhältnis der beiden Stereoisomeren von **3** auf 2:8 und nach Kristallisation aus Ethanol auf 5:95. Das Verhältnis von **5:95** stellt sich unabhängig von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches auch während der basenkatalysierten Cyclisierung ein und scheint deshalb nahe am thermodynamischen Gleichgewicht von axialem zu äquatorialem 3-Oxobutylderivat zu liegen.

Bei der Cyclisierung von **3** mit Natriummethanolat in Methanol wird im GC zunächst ein neuer Peak mit der Retentionszeit 5.02 min beobachtet, der bald zugunsten der stereoisomeren Endprodukte **5** verschwindet; dabei handelt es sich wohl um das Hydroxyketon **4**<sup>9)</sup>.

Die stereoisomeren Cyclisierungsprodukte **5** geben im GC ebenfalls zwei Peaks im Verhältnis von ca. 5:95 mit Retentionszeiten von 4.62 und 4.68 min. Das thermodynamisch bevorzugte Hauptprodukt mit *cis*-ständigen Wasserstoffatomen in 4a- und 6-Stellung lässt sich aus dem Gemisch leicht durch Kristallisation sterisch rein erhalten (GC und  $^{13}\text{C}$ -NMR, 17 Signale).

Birch-Reduktion in zwei Stufen<sup>10)</sup> führt zum sterisch einheitlichen *trans*-Decalinalkohol **6a** (GC und  $^{13}\text{C}$ -NMR), der selbst noch keine mesogenen Eigenschaften besitzt. Die daraus hergestellten Ester **6b–l** und Ether **6m–v** sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Phasenübergänge ( $^{\circ}\text{C}$ ) der Ester **6b–l** und der Ether **6m–v**<sup>a)</sup>  
(Fehlertgrenzen 0.1–0.5  $^{\circ}\text{C}$ )



K	N	I	$\Delta T$	K	N	I	$\Delta T$
<b>6b</b>	85.6	142.6	57.0	<b>6m</b>	54.0	98.1	44.1
<b>6c</b>	66.7	133.1	66.4	<b>6n</b>	56.5	116.8	60.3
<b>6d</b>	55.2	121.1	65.9	<b>6o</b>	43.4	103.0	59.6
<b>6e</b>	70.2	118.9	48.7	<b>6p</b>	53.0	110.6	57.6
<b>6f</b>	74.0	110.4	36.4	<b>6q</b>	52.0	104.2	52.2
<b>6g</b>	69.0 <sup>b)</sup>	114.7	45.7	<b>6r</b>	59.5	103.8	44.3
<b>6h</b>	103.0	199.4	96.4	<b>6s</b>	60.2	99.0	38.8
<b>6i</b>	95.2 <sup>c)</sup>	142.6	47.8	<b>6t</b>	67.1	110.8	43.7
<b>6k</b>	101.0	281.5	180.5	<b>6u</b>	93.2 <sup>d)</sup>	118.9	25.7
<b>6l</b>	(81.3)	111.5	monotrop	<b>6v</b>	46.0	102.0	56.0

<sup>a)</sup> K = kristallin, N = nematisch, I = isotrop,  $\Delta T$  = nematischer Bereich. — <sup>b)</sup> Monotrop-smektisch bei 55.7  $^{\circ}\text{C}$ . — <sup>c)</sup> Smektisch-nematisch, vorgelagert ist ein Phasenübergang kristallin-smektisch bei 94.3  $^{\circ}\text{C}$ . — <sup>d)</sup> Smektisch-nematisch, vorgelagert ist ein Phasenübergang kristallin-smektisch bei 68.4  $^{\circ}\text{C}$ .

Die in Tab. 1 zusammengestellten nematischen Bereiche  $\Delta T$  liegen schwerpunktmäßig zwischen 50 und 60  $^{\circ}\text{C}$  und unterscheiden sich nicht wesentlich für die Ester **6b–l** und die Ether **6m–v**. Die Ether schmelzen jedoch durchweg tiefer als die Ester mit vergleichbarer Kettenlänge und zeigen deutlich mit der Kettenlänge alternierende Klärpunkte mit Spitzen bei den Beispielen mit geradzahliger Alkylkette. Demgegenüber fallen die Klärpunkte der Ester nahezu monoton mit der Kettenlänge ab. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Schmelzpunkten, wo die Ester mit **6d** ein Minimum durchlaufen. Bemerkenswert ist der hohe Klärpunkt des Anissäureesters **6k**, der zu einem ungewöhnlich breiten nematischen Bereich von 180  $^{\circ}\text{C}$  Anlaß gibt.

Schließlich haben wir die Birch-Reduktion von **5** in normaler Weise einstufig durchgeführt<sup>10)</sup> und dabei das gesättigte Keton **7** erhalten, das bei 59.9  $^{\circ}\text{C}$  in eine isotrope Schmelze übergeht, aber unterhalb 33.0  $^{\circ}\text{C}$  monotrop-smektisches Verhalten zeigt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der Fa. *E. Merck*, Darmstadt, für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit, Herrn *T. Blümel*, Paderborn, verdanken wir die Bestimmung der Phasenübergänge.

## Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 177; KBr-Preßlinge. — UV: Varian Techtron 635 M; Methanol „Uvasol“. —  $^1\text{H-NMR}$ : Varian EM390;  $\text{CDCl}_3$ , TMS als interner Standard. —  $^{13}\text{C-NMR}$ : Bruker WM 250,  $\text{CDCl}_3$ . — MS: Varian MAT 311 A; 70 eV, 220°C. — Schmelz- und Klärpunkte: Mettler FP 52, verbunden mit dem Polarisationsmikroskop Ortholux der Fa. Leitz, sonst Mettler FP 61. — Gaschromatographie: Hewlett-Packard 5720 A, 20 m Kapillarsäule SE-52, Temperaturprogramm 200–280°C, 6°C/min, für die Ester 12°C/min. — DC: Merck, Fertigplatten, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Laufmittel Petroleumbenzin/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:6).

**4-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-cyclohexen-1-yl]morpholin (2):** Die Lösung von 20.0 g (0.09 mmol) 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexanon (1)<sup>8)</sup> [GC-einheitlicher Peak, Retentionszeit 1.71 min; IR: 1715  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 14.4, 20.0, 29.8, 30.3, 33.4, 37.5, 39.7, 41.1, 41.7, 42.1, 212.0 (CO); MS:  $m/e$  = 222 (67%,  $\text{M}^+$ ), 204 (27%,  $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$ ), 193 (30%,  $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$ ), 166 (40%,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$  oder  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ ), 138 (20%, 166 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 125 (17%,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{C}_6\text{H}_{10}$ ), 69 (100%,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ )], 11.6 g (0.133 mol) Morpholin und 0.09 g *p*-Toluolsulfonsäure in 30 ml Toluol wurde 8 h unter Rückfluß am Wasserabscheider gekocht. Man dampfte i. Vak. ein und kristallisierte aus Methanol, 21.0 g (80%), Schmp. 103–104°C. GC: Retentionszeit 4.56 min. — IR: 3060, 1652  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.88 (t; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.78 (m; 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.73 (t; 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.67 (t,  $J$  = 4 Hz; 1H, =CH). — MS:  $m/e$  = 291 (56%,  $\text{M}^+$ ), 276 (10,  $\text{M} - \text{CH}_3$ ), 262 (35,  $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$ ), 248 (27,  $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7$ ), 194 (33,  $\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{13}$ ), 166 (100,  $\text{M} - \text{C}_9\text{H}_{17}$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{NO}$  (291.5) Ber. C 78.29 H 11.41 N 4.81 Gef. C 78.51 H 11.94 N 5.09

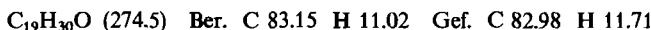
Für die Umsetzung zu 3 wird zweckmäßig das *p*-Toluolsulfonsäure enthaltende Rohprodukt von 2 eingesetzt.

**2-(3-Oxobutyl)-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexanon (3):** Man kochte die Lösung von 19.0 g (65.2 mmol) 2 und 9.6 ml Methylvinylketon in 48 ml Benzol 2 h unter Stickstoff und dampfte i. Vak. ein. Schüttelte man eine Probe mit verd. Salzsäure, so erhielt man ein GC mit den Retentionszeiten 3.97 und 4.17 min im Verhältnis 56:44. Zur üblichen Aufarbeitung nahm man mit 50 ml Benzol auf, setzte 20 ml 15proz. Salzsäure zu und kochte 15 min. Danach verhielten sich die oben bezeichneten Peaks im GC wie 2:8. Dieses Verhältnis änderte sich auch nicht nach Destillation bei 153–154°C/0.1 Torr, 11.4 g (60%). Nach Kristallisation aus Methanol erhielt man 10.3 g (55%), Schmp. 53°C, GC: beide obige Peaks im Verhältnis 5:95. — IR: 1710  $\text{cm}^{-1}$  (breit). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 2.13 (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 14.4, 20.0, 23.8, 29.8, 30.2, 30.3, 31.1, 33.5, 37.5, 37.8, 39.7, 41.3, 41.8, 42.4, 48.9, 208.5 ( $\text{COCH}_3$ ), 212.7 (Ring-CO). — MS:  $m/e$  = 292 (91%,  $\text{M}^+$ ), 274 (13,  $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$ ), 222 (17,  $\text{M} - (\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3 + \text{H}$ ), 166 (50,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ ), 55 (100,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ ), 43 (25,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2$  (292.5) Ber. C 78.03 H 11.03 Gef. C 78.16 H 11.00

**(4aR,6R/4aS,6S)-4,4a,5,6,7,8-Hexahydro-6-(trans-4-propylcyclohexyl)-2(3H)-naphthalin (5):** Zur Lösung von 3.17 g (11.6 mmol) 3 in 32 ml absol. Methanol gab man unter Stickstoff 0.50 g (22 mmol) Natrium in 32 ml Methanol und kochte 90 min. Man neutralisierte mit 5proz. Salzsäure, dampfte das Methanol i. Vak. ab, schüttelte den Rückstand mit Ether aus, chromatographierte den Etherrückstand mit Petroleumbenzin/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether (10:7:3) an 260 g Kieselgel und erhielt 2.35 g (79%), im GC zwei Peaks mit Retentionszeiten von 4.62 und 4.68 min im Verhältnis 5:95,  $R_F$  = 0.57. Reines 5 erhält man durch Kristallisation aus Ether, Schmp. 70.8°C. — IR: 3020, 1660, 1620  $\text{cm}^{-1}$ . — UV:  $\lambda_{\max}$  (lg ε) = 294 (3.61), 240 nm (4.27). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.90 (t; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.88 (m; 1H, =CH). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 14.1; 19.8, 29.2, 29.9, 30.1, 33.3, 35.3, 36.4, 37.4, 37.7, 38.0, 39.6, 42.4, 42.8, 124.1 (C-1),

167.1 (C-8a), 199.9 (C=O). — MS:  $m/e = 274$  (100%,  $M^+$ ), 256 (24,  $M - H_2O$ ), 246 (36,  $M - C_2H_4$ ), 232 (8,  $M - C_3H_6$  oder  $C_2H_2O$ ), 217 (28,  $M - C_4H_9$ ), 164 (22), 149 (61,  $M - C_3H_7C_6H_{10}$ ).



Zur Verfolgung des Reaktionsablaufs wurde ein entsprechender Ansatz 15 h bei Raumtemp. unter Stickstoff gerührt. Nach 30 min hatte das Zwischenprodukt **4** (Retentionszeit 5.02 min im GC) die höchste Konzentration.

(2S,4aR,6R,8aS/2R,4aS,6S,8aR)-Decahydro-6-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-naphthalinol (**6a**): Man löste 0.10 g (14.4 mmol) Lithium in 250 ml flüssigem Ammoniak, tropfte 0.48 g (1.8 mmol) **5** in 10 ml THF in 15 min zu und rührte 90 min. Dann setzte man 2 ml Methanol zu, nochmals ca. 0.2 g Lithium bis zum Auftreten blauer Farbe und rührte 1 h. Man neutralisierte mit 2 g Ammoniumchlorid, gab 100 ml  $CH_2Cl_2$  zu, verdampfte das Ammoniak, filtrierte und dampfte das Filtrat im Vak. ein, 0.46 g (95%) farblose Kristalle, die für die Veresterung rein genug sind. Aus Benzol Schmp. 131 °C,  $R_F = 0.25$ , im GC einheitlicher Peak mit Retentionszeit 3.69 min. — IR:  $3400 \text{ cm}^{-1}$  (breit). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.60$  (m; 1H, 2-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 14.2, 19.9, 29.7, 30.1, 32.0, 33.6, 33.8, 35.8, 36.8, 37.6, 39.8, 41.3, 42.3, 43.0, 43.3, 43.5, 70.9$  (CHO). — MS:  $m/e = 278$  (4%,  $M^+$ ), 260 (100,  $M - H_2O$ ), 232 (33,  $M - C_2H_6O$ ), 164 (33), 135 (85, 260 —  $C_3H_7C_6H_{10}$ ).



Tab. 2. Eigenschaften der Verbindungen **6b–l**

	Ausb. (%)	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ )	Summen- formel (Molmasse)	Analyse
					C H
<b>6b</b>	93	1728		$C_{22}H_{38}O_2$ (334.6)	Ber. 78.99 Gef. 78.54 11.45
<b>6c</b>	92	1723	2.25 (t; 2H) 4.72 (m; 1H)	$C_{23}H_{40}O_2$ (348.6)	Ber. 79.25 Gef. 79.58 11.57
<b>6d</b>	85	1728	2.27 (t; 2H) 4.73 (m; 1H)	$C_{24}H_{42}O_2$ (362.6)	Ber. 79.50 Gef. 80.09 11.68
<b>6e</b>	95	1732	2.25 (t; 2H) 4.72 (m; 1H)	$C_{25}H_{44}O_2$ (376.6)	Ber. 79.73 Gef. 79.71 11.58
<b>6f</b>	94	1730		$C_{26}H_{46}O_2$ (390.7)	Ber. 79.94 Gef. 79.74 11.87
<b>6g</b>	94	1723		$C_{23}H_{40}O_2$ (348.6)	Ber. 79.25 Gef. 79.29 11.71
<b>6h</b>	89	1713		$C_{26}H_{38}O_2$ (382.6)	Ber. 81.62 Gef. 81.49 10.01
<b>6i</b>	99	1722	4.72 (m; 1H, 2-H)	$C_{26}H_{44}O_2$ (388.6)	Ber. 80.35 Gef. 80.80 12.03
<b>6k</b>	93	1698, 1600		$C_{27}H_{40}O_3$ (412.6)	Ber. 78.60 Gef. 78.46 9.77
<b>6l</b>	65	1746	4.07 (s; 2H) 4.66 (s; 2H), 4.85 (m; 1H)	$C_{28}H_{42}O_3$ (426.6)	Ber. 78.83 Gef. 78.91 9.92

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Ester 6b–l:* Zur Lösung von 56 mg (0.20 mmol) **6a** in 2 ml trockenem Pyridin gab man 0.40 mmol Säurechlorid und rührte 15 h. Danach wurde auf Eis gegossen, wobei die Ester **6b–l** fest ausfielen. Man saugte ab, wusch den Rückstand mit Wasser, nahm mit Ether auf, trocknete, chromatographierte den Etherrückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petroleumbenzin}$  (6:4) an 15 g Kieselgel und kristallisierte den Rückstand der substanzhaltigen Eluate aus Ethanol, Schmelz- und Klärpunkte in Tab. 1, Ausbeuten, spektroskopische Daten und Elementaranalysen in Tab. 2. Alle Produkte wurden im GC und DC auf Einheitlichkeit überprüft, Retentionszeit für **6e** ( $12^\circ\text{C}/\text{min}$ ) = 6.13 min,  $R_F$  = 0.79.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Ether 6m–v:* Zur Lösung von 56 mg (0.20 mmol) **6a** in 3.5 ml trockenem THF gab man 0.1 ml einer ca. 0.9 M Kaliumhydrid-Suspension in Mineralöl und erhitzte 90 min unter Stickstoff zum Sieden. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden 2.0 mmol Bromalkan oder (im Falle der Ether **6m** und **n**) Iodalkan oder 1,3-Dibrompropan (im Falle des Allylethers **6v**) zugefügt. Man erhitzte 2 h unter Stickstoff zum Sieden, nahm nach Abkühlen mit Ether auf, filtrierte und chromatographierte den Rückstand des Filtrats wie bei der Reinigung der Ester. Kristalle aus Ethanol, Schmelz- und Klärpunkte in Tab. 1, Ausbeuten, spektroskopische Daten und Elementaranalysen in Tab. 3. Alle Produkte wurden im GC und DC auf Einheitlichkeit überprüft, Retentionszeit von **6r** (19 m Kapillarsäule) = 6.88 min,  $R_F$  = 0.65.

Tab. 3. Eigenschaften der Verbindungen **6m–v**

	Ausb. (%)	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ )	Summen- formel (Molmasse)	Analyse	
					C	H
<b>6m</b>	97	1110	3.13 (m; 1H), 3.37 (s; 3H)	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}$ (292.5)	Ber. Gef.	82.12 82.17
<b>6n</b>	83	1100/ 1110	3.23 (m; 1H), 3.52 (q; 2H)	$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}$ (306.5)	Ber. Gef.	82.29 82.40
<b>6o</b>	90	1103	3.19 (m; 1H), 3.42 (t; 2H)	$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}$ (320.6)	Ber. Gef.	82.43 82.36
<b>6p</b>	95	1103	3.20 (m; 1H), 3.47 (t; 2H)	$\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{O}$ (334.6)	Ber. Gef.	82.57 82.71
<b>6q</b>	90	1102	3.19 (m; 1H), 3.45 (t; 2H)	$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}$ (348.6)	Ber. Gef.	82.69 82.77
<b>6r</b>	50	1107	3.21 (m; 1H), 3.46 (t; 2H)	$\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{O}$ (362.6)	Ber. Gef.	82.80 82.73
<b>6s</b>	85	1104	3.19 (m; 1H), 3.43 (t; 2H)	$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{O}$ (376.7)	Ber. Gef.	82.91 82.02
<b>6t</b>	88	1103/ 1111	3.34 (m; 1H), 4.58 (s; 2H)	$\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{O}$ (369.6)	Ber. Gef.	84.49 84.41
<b>6u</b>	38	1098/ 1116	3.18 (m; 1H), 3.28 (d; 2H)	$\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}$ (374.7)	Ber. Gef.	83.35 83.22
<b>6v</b>	70	1096/ 1645	3.27 (m; 1H), 4.01 (dt, $J = 5.6$ und $1.3$ Hz; 2H), 5.0–5.4 (m, $J = 17.3$ und 10.2 Hz; 2H), 5.95 (tdd, $J = 5.6, 10.2$ und $17.3$ Hz; 1H)	$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}$ (318.6)	Ber. Gef.	82.95 82.93

(4aR,6R,8aS/4aS,6S,8aR)-3,4,4a,5,6,7,8,8a-Octahydro-6-(*trans*-4-propylcyclohexyl)-2(3H)-naphthalinon (7): Zur Lösung von 0.35 g (50.7 mmol) Lithium in 500 ml flüssigem Ammoniak tropste man in 10 min 2.3 g (8.4 mmol) Keton 5 in 40 ml absol. THF, rührte 1 h, gab 3.0 g Ammoniumchlorid und 150 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu, dampfte das Ammoniak ab, filtrierte, wusch das Filtrat mehrfach mit Wasser, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand mit Petroleumbenzin/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether (10:7:3) an 220 g Kieselgel und eluierte neben 0.25 g unumgesetztem 5 und 73 mg eines Dimerisierungsprodukts 1.16 g (50%) 7, aus Ethanol unter Filtration, Schmp. und Klärpunkt siehe oben, *R*<sub>F</sub> (Petroleumbenzin/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether 10:7:3) = 0.80. — IR: 1710 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.33 (m; 4H, CH<sub>2</sub>CO). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 14.2, 19.9, 29.1, 30.1, 33.5, 33.7, 34.3, 36.3, 37.6, 39.7, 41.4, 41.8, 43.1, 43.3, 43.4, 48.4, 211.5 (C=O). — MS: *m/e* = 276 (M<sup>+</sup>), 258 (M - H<sub>2</sub>O).

C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O (276.5) Ber. C 82.55 H 11.67 Gef. C 82.83 H 11.91

- <sup>1)</sup> 2. Mitteil.: W. Sucrow, H. Minas, H. Stegemeyer, P. Geschwinder, H.-R. Murawski und C. Krüger, Chem. Ber. **118**, 3332 (1985), vorstehend.
- <sup>2)</sup> H.-J. Deutscher, H. M. Vorbrodt und H. Zaschke, Z. Chem. **21**, 9 (1981); R. Eidenschink, Kontakte (Merck) **1979** (1), 15.
- <sup>3)</sup> R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause und L. Pohl, Angew. Chem. **90**, 133 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 133 (1978).
- <sup>4)</sup> H. Minas, H.-R. Murawski, H. Stegemeyer und W. Sucrow, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 308.
- <sup>5)</sup> U. Lauk, P. Skrabal und H. Zollinger, Helv. Chim. Acta **64**, 1847 (1981).
- <sup>6)</sup> F. Hoffmann-La Roche & Co. AG (Erf. A. Boller, M. Schadt und A. Villiger), Brit. Pat. Appl. 2082179A (3. März 1982).
- <sup>7)</sup> M. Petrzilka und K. Schleich, Helv. Chim. Acta **65**, 1242 (1982); F. Hoffmann-La Roche & Co. AG (Erf. M. Petrzilka und K. Schleich), D.O.S. 3150312 A1 (22.7.1982); siehe auch M. Cereghetti, R. Marbet und K. Schleich, Helv. Chim. Acta **65**, 1318 (1982).
- <sup>8)</sup> Spende der Fa. E. Merck, Darmstadt.
- <sup>9)</sup> Vergleiche hierzu J. A. Marshall und W. I. Fanta, J. Org. Chem. **29**, 2501 (1964).
- <sup>10)</sup> D. Caine, Org. React. **23**, 1 (1976).

[285/84]