# 171. Cob(I)alamin als Katalysator. Retention der Konfiguration bei der reduktiv-protonenübertragenden Spaltung der Co, C-Bindung eines Alkylcobalamins

7. Mitteilung [1]

von **Albert Fischli** und **Peter Michael Müller**

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

Herrn Dr. *Otto Isler* zum 70. Geburtstag gewidmet

(12.V.80)

**Cob(I)alamin as Catalyst. 7. Communication [1]. Retention of Configuration during the Reductive Cleavage of the Co, C-Bond of an Alkylcobalamin**

*Summary*

Using catalytic amounts of cob(I)alamin (see *Scheme 1*) in aqueous acetic acid (−)-$\alpha$-pinen (**1**) and (−)-$\beta$-pinen (**2**; s. *Scheme 3*) have been reduced. A large excess of metallic zinc served as electron source. The saturated products **5**–**8** (see *Scheme 3*) and the mechanistic aspects of their generation are discussed. The relative amounts of *cis*- (**5**) and *trans*-pinane (**6**) lead to the conclusion that the reductive cleavage of the Co, C-bond accompanied by $H^+$ transfer in an alkylcobalamin occurs with retention of configuration. This result is in agreement with the corresponding cleavage of the Co, C-bond of an alkyl[hydroxy-diazaoctahydroporphinato]cobalt complex [9].

**1. Einleitung.** – In der letzten Mitteilung dieser Reihe [1] wurde das Gleichgewicht zwischen einem Olefin I, einem Proton und Cob(I)alamin (vgl. *Schema 1*) einerseits und einem entsprechenden Alkylcobalamin II andrerseits beschrieben (vgl. *Schema 2*)[1]). Die in [1] beschriebenen Experimente weisen auf eine im Vergleich zur reduktiven Spaltung (II → III bzw. IV) schnell erfolgende Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den dissoziierten Partnern und den entsprechenden Alkylcobalaminen II hin. Durch die bei der allgemeinen Formel II angegebenen seitlichen Doppelpfeile wird auf das bekannte[2]) Gleichgewicht zwischen oktahedrisch und tetragonalpyramidal konfigurierten Alkylcobalaminen und auf die Möglichkeit der Protonierung[3]) des Dimethylbenzimidazol-Rests bei Alkylcobalaminen mit ausgeschwenkter Nukleotidseitenkette[1]) hingewiesen. Ebenfalls in

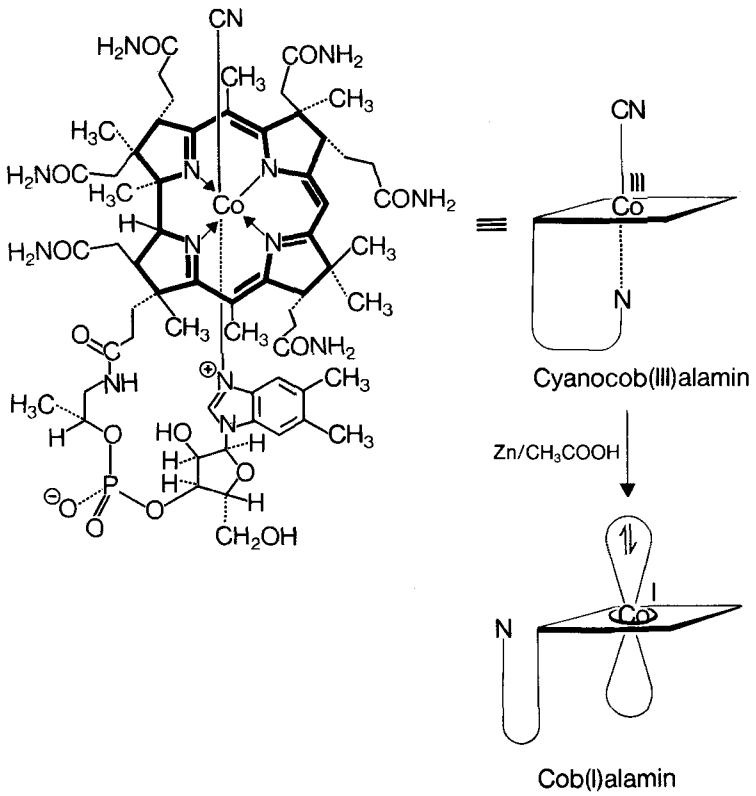
[1]) Vgl. auch *Schema 12* in [1]. Für neuere Arbeiten über Alkylcobalamine und Alkylcobaloxime vgl. [2–6].

[2]) Vgl. [1] und dort zit. Ref.

[3]) Reaktionsmilieu: wässerige Essigsäure; p$K$ von Dimethylbenzimidazol: 4,7 [7].

0018-019X/80/6/1619-09$01.00/0 © 1980 Schweizerische Chemische Gesellschaft

*Schema 1*




[1] veröffentlichte Experimente belegen die Regioselektivität des nach der *Markownikoff*schen Regel[4]) ablaufenden Angriffs von Cob(I)alamin an Olefinen in wässerig essigsaurem Milieu. Der stereochemische Verlauf der nukleophilen Addition und damit auch der reduktiven Fragmentierung muss hingegen noch als unbekannt bezeichnet werden[5]).

In der vorliegenden Arbeit wird das Problem der Stereochemie der elektroneninduzierten protonenübertragenden Spaltung[6]) der Co, C-Bindung beleuchtet. Es erhebt sich die Frage, ob bei der reduktiven Spaltung der Co, C-Bindung eines Alkylcobalamins die neue C, H-Bindung unter Retention oder Inversion gebildet wird[7]). Das bei diesem Prozess abgespaltene Cobalamin liegt unter den Reaktionsbedingungen[8]) als $d^8$-Cob(I)alamin vor. Zur Beantwortung dieser Frage muss ein Olefin herangezogen werden, das die folgenden Bedingungen erfüllt. Es sollte regiospezifisch durch Cob(I)alamin angegriffen werden, und die im Vergleich zur

[4]) D.h.: es wird jeweils das höher substituierte Alkylcobalamin gebildet; vgl. [1].

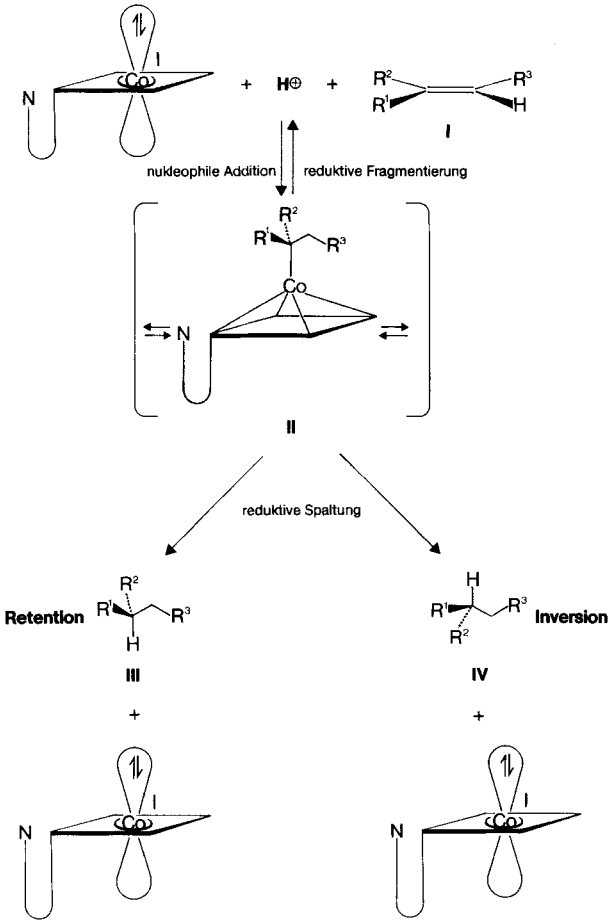
[5]) *Cis*- oder *trans*-Angriff von Cob(I)alamin und Proton an einer Doppelbindung? Zu diesem Problem vgl. auch [5].

[6]) Vgl. [8] [9].

[7]) Vgl. *Schema 2;* II → III oder II → IV.

[8]) Zwanzigfacher Zinküberschuss.

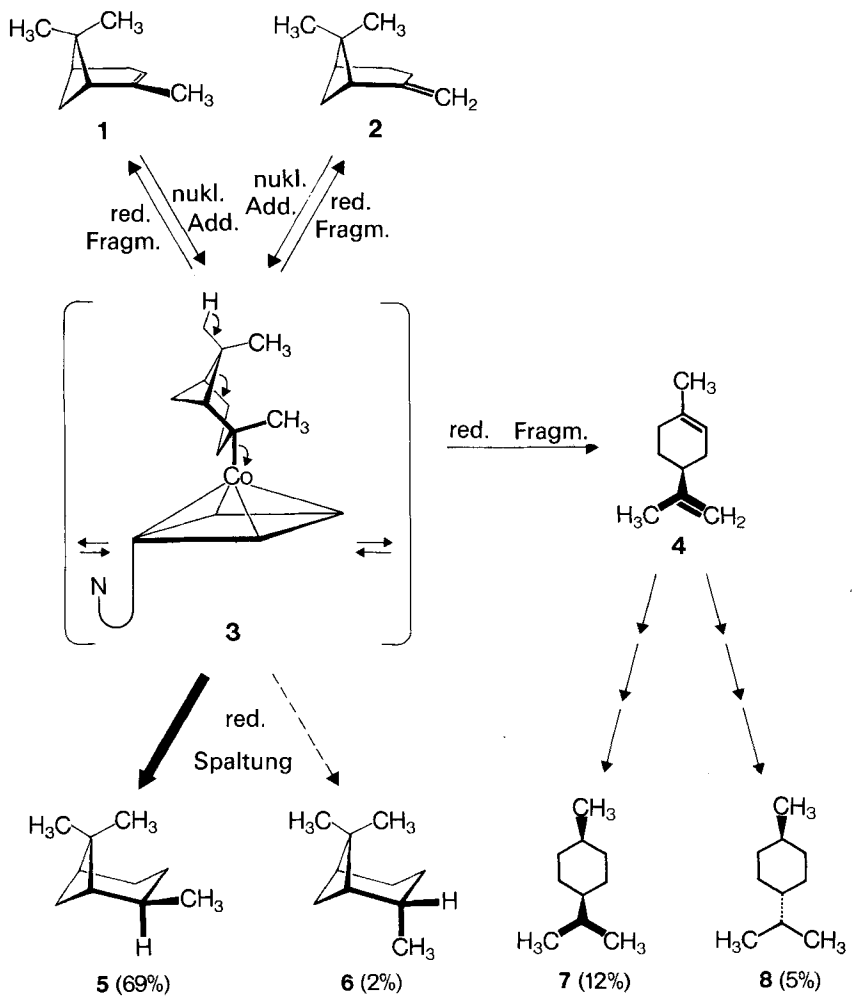
*Schema 2*




irreversiblen, reduktiven Spaltung schnelle Rückfragmentierung sollte zu Olefinen führen, die nach erneutem Angriff durch Cob(I)alamin immer wieder das gleiche intermediäre Alkylcobalamin ergeben. Um dies zu erreichen, muss eine der beiden, im schliesslich ausgewählten Falle diastereotopen Seiten der Doppelbindung sterisch so abgeschirmt sein, dass der Angriff durch Cob(I)alamin praktisch nur von einer Seite her erfolgen kann. Das unter solchen Voraussetzungen gebildete intermediäre Alkylcobalamin zeigt gleichbleibende Substitution auf der $\beta$-Seite des Corrin-Makrorings und liegt im Gleichgewicht mit den andern, auf der $\alpha$-Seite konfigurationell voneinander abweichenden Produkten vor. Die Stereochemie der reduktiven Spaltung lässt sich bei einem den oben angeführten Bedingungen Genüge leistenden Olefin aus der resultierenden Konfiguration des oder der Reduktionsprodukte ableiten.

**2. Reduktion von α-Pinen, β-Pinen und Limonen.** – Die oben erwähnten strukturellen Bedingungen führten zur Wahl von $\alpha$- und $\beta$-Pinen als Substrate für die cob(I)alamin-katalysierte Reduktion. Es ist vernünftig anzunehmen, dass

*Schema 3*[11])




**Retention:** 97%

sowohl $\alpha$-Pinen (= 2-Pinen; **1**, vgl. *Schema 3*) wie auch $\beta$-Pinen (= 2(10)-Pinen; **2**) nach *Markownikoff*[9])von der sterisch zugänglicheren Seite[10]) durch Cob(I)alamin unter Ausbildung des intermediären Alkylcobalamins **3**[11]) angegriffen werden. Eine reduktive Rückfragmentierung muss dann bei intakt bleibendem bicyclischem Kohlenstoffgerüst wieder zu **1** bzw. **2** führen. Eine abermalige nukleophile Addition

[9]) Vgl. Einleitung und [1].

[10]) Vgl. [10][11].

[11]) Die beidseitig neben der Formel eines Alkylcobalamins stehenden Doppelpfeile deuten auf das bekannte Vorliegen eines Gleichgewichtes mit den anderen möglichen Alkylcobalamin-Formen hin, vgl. Einleitung.

sollte dann von neuem das gleiche Alkylcobalamin **3** ergeben. Ausgehend von **3** sollte die reduktive Spaltung der Co, C-Bindung unter Retention zu *cis*-Pinan (**5**) und unter Inversion zu *trans*-Pinan (**6**) führen.

Experimentell wurde sowohl (−)-*α*-Pinen (**1**) wie auch (−)-*β*-Pinen (**2**) mit katalytischen Mengen Cob(I)alamin in wässeriger Essigsäure reduziert[12]). Ausgehend von **1** resultierten nach der Reduktion 69% **5**[13]), 2% **6**, 12% **7** und 5% **8**[13]). Die Reduktion von **2** führte in guter Übereinstimmung mit obigem Versuch zu 69% **5**[13]), 2% **6**, 15% **7** und 6% **8**[13]).

Die Produkte **5**, **6** und **8** wurden mit den üblichen spektroskopischen Methoden im Gemisch wie auch durch GC.-Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Um zu einer authentischen Probe von *trans-p*-Menthan (**8**) zu gelangen, wurde (−)-Menthol mit Methansulfonylchlorid und anschliessend mit Lithiumaluminiumhydrid zum gewünschten Kohlenwasserstoff umgesetzt[14]). Das Produkt **7** wurde im GC. isoliert und anschliessend charakterisiert.

Sowohl bei der Reduktion von **1** wie auch bei derjenigen von **2** bildeten sich zwei Produkte mit *p*-Menthangerüst. Ihre Entstehung lässt sich ebenfalls ausgehend vom intermediären Alkylcobalamin **3** erklären (vgl. *Schema 3*). Eine reduktive Fragmentierung unter Öffnung des Cyclobutanringes in der angegebenen Weise sollte zu (−)-Limonen (= 1,8(10)-*p*-Menthadien; **4**) führen. Nach unseren Erfahrungen sollte **4** unter den Reduktionsbedingungen mit katalytischem Cob(I)alamin zu *cis*- (**7**) und *trans-p*-Menthan (**8**) abgesättigt werden[15]). Die entsprechende experimentelle Reduktion ausgehend von **4** führte in 84,2proz. Ausbeute zu einem Gemisch von **7** (68,5%; gemäss GC.) und **8** (28,2%) (vgl. *Schema 4*). *p*-Cymol (**9**), welches bei der Absättigung mit katalytisch angeregtem Wasserstoff entsteht[16]), konnte nicht nachgewiesen werden. Die beiden Produkte wurden mit den üblichen spektroskopischen Methoden im Gemisch wie auch durch GC.-Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Wie in *Schema 4* gezeigt, führt die cob(I)alamin-katalysierte Reduktion von **4** in sequenzieller Weise über intermediäre Alkylcobalamine (**10**–**13** und **18**–**21**) und entsprechende Monoolefine (**14**–**17**) zu den Zielprodukten **7** und **8**[17]). Dabei nehmen wir an, dass aufgrund der vorhandenen Rückfragmentie-

---

[12]) Bei RT. wurde **1** 89 Std. und **2** 168 Std. in Gegenwart je eines 20fachen Zinküberschusses reduziert.

[13]) Da **5** und **8** im GC. nicht trennbar waren, wurde das Produkteverhältnis unter der plausiblen Annahme berechnet, dass sowohl bei der cob(I)alamin-katalysierten Reduktion von **1** wie auch bei der entsprechenden Absättigung von **4** ein identisches Produkteverhältnis für **7**:**8** resultiert. Kontrollexperimente ohne Cobalamin, jedoch mit überschüssigem Zink, unter sonst identischen Reaktionsbedingungen zeigten, dass die Absättigung der Doppelbindung durch Cob(I)alamin-Katalyse erfolgt.

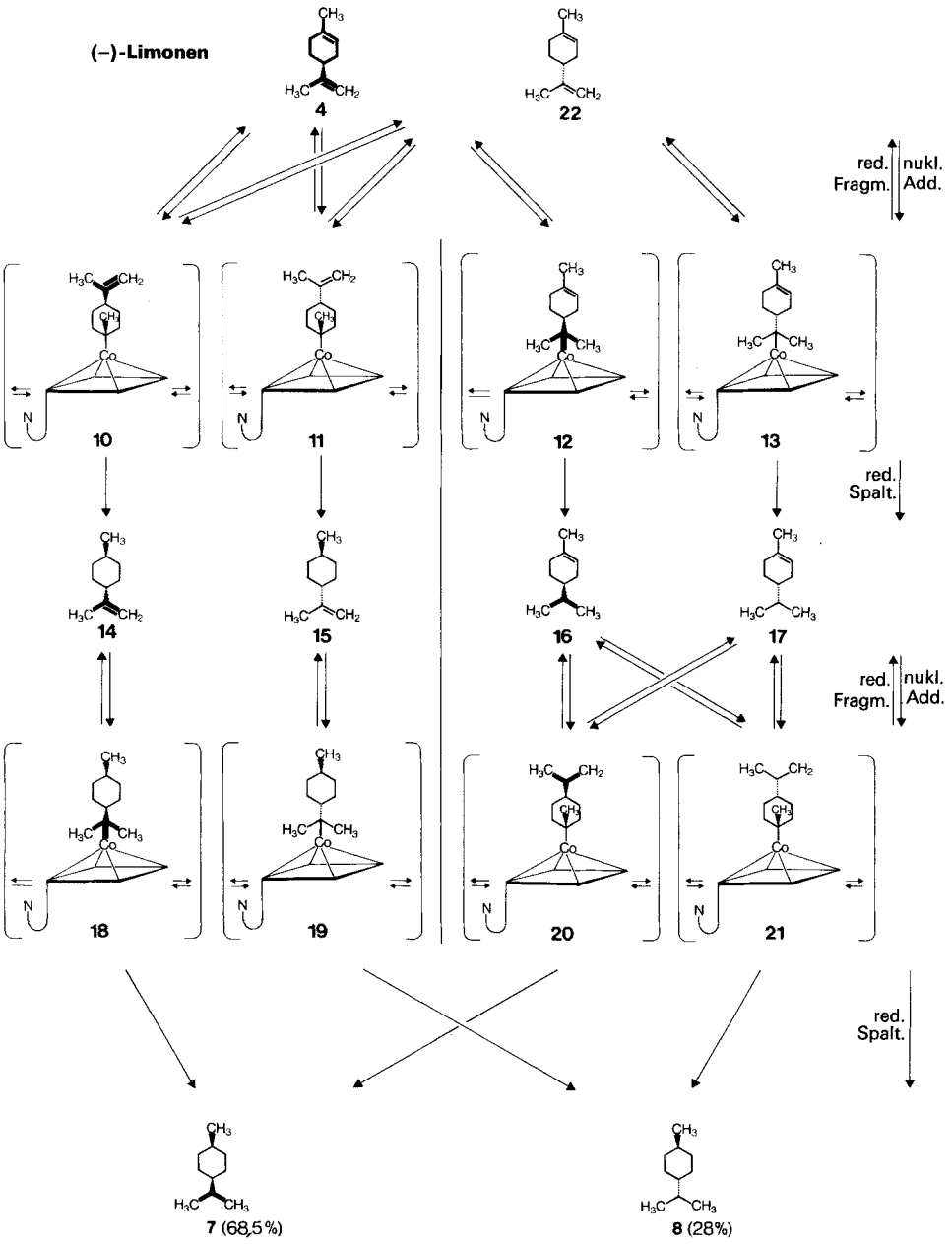
[14]) Vgl. exper. Teil. Zur Identifizierung von **5** und **6** wurden (+)-(1*R*)-*cis*-Pinan und (−)-(1*S*)-*trans*-Pinan, *Fluka AG*, CH-9470 Buchs, herangezogen.

[15]) Da sich (−)-(*S*)-Limonen (**4**) mit Cob(I)alamin sauber zu **7** und **8** absättigen lässt (s. unten), und demzufolge die reduktive Fragmentierung des Pinangerüsts in **3** unter Ausbildung von **4** unter den hier gewählten Bedingungen vernünftig erscheint, liegt hier ein Hinweis für eine in diesem Falle stereoelektronisch *trans* ablaufende reduktive Fragmentierung vor. In [5] werden u.a. Experimente in Richtung einer reduktiven Fragmentierung beschrieben; es wird dort eine *cis*-Eliminierung diskutiert.

[16]) Katalysator: 5proz. Pd/C. Produktegemisch: 59,2% **8**, 17,7% **7** und 23,2% *p*-Cymol (**9**); vgl. auch [12].

[17]) *Schema 4* enthält nicht die Gesamtheit aller formal möglichen Intermediärprodukte, die sich aus der schnellen Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den Additionspartnern und dem entsprechenden Alkylcobalamin ergeben.

*Schema 4*[11])




rung und Wiederausbildung von Alkylcobalaminen in paralleler Weise zur in [1] publizierten Reduktion von (+)-*p*-1-Menthen eine partielle Racemisierung **4**→**22** eintreten kann.

**3. Schlussfolgerung.** – Basierend auf der begründeten[18]) Annahme, dass der Angriff von Cob(I)alamin von der sterisch weniger gehinderten Seite[19]) her und unter Ausbildung des entsprechenden tertiären Alkylcobalamins[20]) erfolgt, lässt die Entstehung von 69% *cis*-Pinan (**5**) bei der Absättigung von *α*- (**1**) und *β*-Pinen (**2**) auf eine *Retention* bei der reduktiv-protonenübertragenden Spaltung der Co, C-Bindung schliessen. Lediglich 2% *trans*-Pinan (**6**) wurden in den beiden Reduktionsexperimenten nachgewiesen, die nur unter Umständen als Hinweise auf eine Spaltung unter Inversion zu deuten sind. Die Entstehung von **6** ist formal auch durch Cob(I)alamin-Angriff von der sterisch abgeschirmten *β*-Seite der Doppelbindung her bzw. durch Ausbildung eines sekundären (*ex* **1**) oder primären (*ex* **2**) Alkylcobalamins nach *anti-Markownikoff*-Angriff des Katalysators erklärbar. Das Verhältnis von Retention zu «Nicht-Retention»[21]) betrug 97:3. Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit den von *Scheffold* veröffentlichten Befunden [9] einer reduktiv-protonenübertragenden Co, C-Bindungsspaltung bei einem Alkyl-[hydroxy-hexadecamethyl-diazaoctahydroporphinato]kobalt-Komplex.

Wir danken den zentralen Forschungseinheiten (Leitung Prof. Dr. *W. Boguth*) bestens für alle analytischen und spektroskopischen Daten. Im besonderen möchten wir unseren Dank an Dr. *Arnold* (NMR.), Herrn *Meister* (MS.), Herrn *Oesterheld* (GC., MS.) und Dr. *Vecchi* (GC.) richten.

## Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von *K. Bichsel*)

*Allgemeine Bemerkungen.* S. [8] [13]. Unter üblicher Aufarbeitung wird das in [8] beschriebene Verfahren verstanden. Kapillar-Gas-Chromatogramme wurden auf den in [1] beschriebenen Apparaten aufgenommen. Als Trägergas wurde dabei Helium oder Stickstoff verwendet.

*Cob(I)alamin-katalysierte Reduktion von (−)-α-Pinen* (**1**) *zu* cis-*Pinan* (**5**), trans-*Pinan* (**6**), cis-p-*Menthan* (**7**) *und* trans-p-*Menthan* (**8**). In der früher beschriebenen Weise[22]) wurden 5,96 g Cyanocob(III)alamin zum Katalysator umgesetzt. In die Katalysatorlösung ($CH_3COOH/H_2O$ 4:1, Gesamtvolumen 200 ml) wurden 6,0 g **1** in wenig Eisessig eingetragen. Es wurde 89 Std. bei RT. unter Argon gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung[23]) wurden 5,4 g (88,5%[24])) Gemisch erhalten. GC. (OV 101/20 m; 40°): 13,9 Min. (2,4% **6**), 15,0 Min. (83,1% **5** und **8**), 16,6 Min. (13,9% **7**). Verhältnis[13]) **5/6/7/8** = 100:3:17,5:7,5; Ausbeuten: 69% **5**, 2% **6**, 12% **7** und 5% **8**. – $^1$H-NMR.: Signale von **5**: 0,89 (*d*, $J$ = 11, 1 H, $H_{ax}$–C(7)); 1,04 (*d*, $J$ = 9, 3 H, $H_3C$–C(2)); 1,05 (*s*, 3 H, $H_3C$–C(6)); 1,21 (*s*, 3 H, $H_3C$–C(6)); 1,3–2,5 (*m*, 8 H); Signale von **6**–**8**: 0,85–2,5 (*ca.* 4 H, entsprechend *ca.* 18% des Produktgemisches). – MS.: 140 (6, $M^+$ von **7** und **8**), 138 (4, $M^+$ von **5** und **6**), 123 (21), 97 (44), 96 (46), 95 (68), 83 (46), 82 (49), 81 (43), 69 (47), 68 (28), 67 (38), 55 (100, $C_4H_7^+$), 44 (51).

Daten von **7**[25]): $^1$H-NMR.[26]): 0,855 (*d*, $J$ = 6,5, 6 H, 2 $H_3C$–C(8)); 0,910 (*d*, $J$ = 7, 3 H, $H_3C$–C(1)); 0,96–1,10 (*m*, 1 H); 1,2–1,5 (*m*, 9 H); 1,62–1,79 (*m*, 1 H). – MS.[27]): 140 (15, $M^+$), 97 (74), 96 (37), 81 (23), 69 (18), 55 (100).

---

[18]) Vgl. [10] [11].

[19]) Die der $(CH_3)_2C$-Gruppe abgewandte Seite der Doppelbindung.

[20]) Also nach der *Markownikoff*schen Regel, vgl. [1].

[21]) «Nicht-Retention» = Inversion, Angriff von der sterisch gehinderten Seite her oder *anti-Markownikoff*-Addition an die Doppelbindung.

[22]) Vgl. [14].

[23]) Der Äther wurde unter Normaldruck abdestilliert.

[24]) Wert nicht korrigiert bzgl. eines geringen im NMR. erkennbaren Lösungsmittelgehaltes.

[25]) GC.-isoliert.

[26]) 270 MHz.

[27]) Aus GC./MS.-Experiment (diese Werte stammen aus einem zweiten, völlig analogen Ansatz).

Die Produkte **5**, **6** und **8**[28]) wurden durch GC.-Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

Ein im übrigen völlig analog durchgeführter Versuch zeigte, dass das obige Produktgemisch schon nach 6stdg. Reaktionsdauer entstanden ist. Ein Kontrollexperiment zeigte, dass nach 6 Std. in Abwesenheit von Cob(I)alamin der Reaktant in 96% Ausbeute wieder isoliert werden kann.

*Cob(I)alamin-katalysierte Reduktion von (−)-β-Pinen* (**2**) *zu* **5**, **6**, **7** *und* **8**. In der früher beschriebenen Weise[22]) wurden 2,98 g Cyanocob(III)alamin zum Katalysator umgesetzt. In die Katalysatorlösung ($CH_3COOH/H_2O$ 4:1, Gesamtvolumen 100 ml) wurden 3,0 g **2**[29]) in wenig Eisessig eingetragen. Es wurde 7 Tage bei RT. unter Argon gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung[23]) wurden 2,8 g (91,8%[24])) Gemisch erhalten. Dieses war im GC., im $^1$H-NMR. und im MS. in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus **1** erhaltenen Gemisch. Produktverhältnis[30]) **5**/**6**/**7**/**8** = 100:3,5:21,5:9; Ausbeuten: 69% **5**, 2% **6**, 15% **7** und 6% **8**.

*Cob(I)alamin-katalysierte Herstellung von* **7** *und* **8** *aus (−)-S-Limonen* (**4**). In der früher beschriebenen Weise[22]) wurden 2,98 g Cyanocob(III)alamin zum Katalysator umgesetzt. In die Katalysatorlösung ($CH_3COOH/H_2O$ 4:1, Gesamtvolumen 100 ml) wurden 3,0 g **4** in wenig Eisessig eingetragen. Es wurde 52 Std. bei RT. unter Argon gerührt. Nach der unter Verwendung von Pentan anstelle von Äther wie üblich durchgeführten Aufarbeitung wurden 2,6 g (84,2%[31])) Gemisch erhalten. GC. (OV 101/20 m; 40°): 11,7 Min. (28,2% **8**), 13,1 Min. (68,5% **7**). – $^1$H-NMR.: 0,85 (*d*, verbreitert, $J = 6{,}5$, 2 $H_3C$–C(8)) und 0,89 (*d*, verbreitert, $J = 6{,}5$, $H_3C$–C(1)) (zusammen *ca.* 9 H); 0,95–1,9 (*m*, mit herausragendem *t*-artigem Signal bei 1,30–1,50, *ca.* 11 H). – MS.: 140 (10, $M^+$), 97 (84), 96 (48), 81 (21), 69 (19), 55 (100), 43 (14), 41 (22).

Die beiden Komponenten des Gemisches **7**/**8** wurden durch direkten GC.-Vergleich mit den beiden Komponenten des durch katalytische Hydrierung von **4** erhaltenen Gemisches identifiziert. **8** wurde ausserdem durch direkten GC.-Vergleich mit *trans-p*-Menthan[28]) identifiziert[32]).

*Herstellung von* **7** *und* **8** *durch Hydrierung von* **4** *mit katalytisch angeregtem Wasserstoff*[33]) Eine Lösung von 3 g **4** in 30 ml Äthanol wurde mit 1 g 5proz. Pd/C versetzt und bei RT. unter Normaldruck hydriert ($H_2$-Verbrauch: 940 ml). Es wurde vom Katalysator abgenutscht, mit etwas Äthanol gewaschen, mit Wasser versetzt und mit Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wurde mehrfach mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und bei Normaldruck eingedampft. Es resultierten 3,5 g noch durch etwas Lösungsmittel verunreinigtes Gemisch **7**/**8**/*p*-Cymol(**9**). GC. (OV 101/20 m; 40°): 12,5 Min. (59,2% **8**), 13,9 Min. (17,7% **7**), 17,2 Min. (23,2% **9**). – $^1$H-NMR.: 0,87 (*d*, verbreitert, $J = 6{,}5$, 2 $H_3C$–C(8)) und 0,92 (*d*, verbreitert, $J = 6{,}5$, $H_3C$–C(1)) (zusammen *ca.* 9 H); 1,0–1,9 (*m*, mit herausragendem *d* bei 1,25 ($J = 7$, 2 $H_3C$–C(8) von **9**), *ca.* 12,5 H); 2,34 (*s*, *ca.* 0,7 H, $H_3C$–C(1) von **9**); 2,89 (*sept.*, $J = 7$, *ca.* 0,2 H, H–C(8) von **9**); 7,10 (*s*, *ca.* 0,9 H, arom. H von **9**). – $^{13}$C-NMR.: 14,12[34]); 19,42; 19,98 (C(9) und C(10) von **8**); 20,42; 21,00 (C(7) von **9**); 22,64 (C(7) von **8**); 22,83; 24,23 (C(9) und C(10) von **9**); 25,70; 29,56; 30,18 ($CH_2$ von **8**); 30,85; 31,75; 33,24 ($CH_2$ von **8**); 33,31 (C(8) von **9**); 34,06; 34,49; 35,98 (C(1) und C(8) von **8**); 43,48 (C(4) von **7**); 44,30 (C(4) von **8**); 126,44 (arom. *C*H von **9**); 129,22 (arom. *C*H von **9**); 135,17 (C(1) von **9**); 146,01 (C(4) von **9**)[35]). – MS.: 140 (10, $M^+$ von **7** und **8**), 134 (9, $M^+$ von **9**), 119 (30, $M^+ - CH_3$ von **9**), 97 (91, $M^+ - C_3H_7$ von **7** und **8**), 96 (49), 55 (100, $C_4H_7^+$), 43 (25), 41 (27).

Die Produkte **8**[28]) und **9** wurden durch GC.-Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

Daten von **8**[25]): $^1$H-NMR.[26]): 0,84 (*d*, $J = 6{,}5$, 6 H, 2 $H_3C$–C(8)); 0,86 (*d*, $J = 6{,}5$, 3 H, $H_3C$–C(1)); 0,9–1,05 (*m*, 5 H); 1,1–1,3 (*m*, 1 H); 1,3–1,45 (*m*, 1 H); 1,6–1,75 (*m*, 4 H).

*Herstellung von* **8** *aus (−)-Menthol* (**23**). Zu einer Lösung von 3 g **23** in 15 ml Pyridin wurden bei 0° 2,4 ml Methansulfonylchlorid getropft. Die Lösung wurde 4 Std. bei RT. gehalten und dann mit Wasser und Äther versetzt und extrahiert. Die Ätherphase wurde mit 3N HCl und mit Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft: 4,3 g (96%) öliger Methansulfon-

---

28) Vgl. unten, Herstellung von *trans-p*-Menthan (**8**).
29) Nach GC. war **2** durch 7% **1** verunreinigt.
30) GC.: Flächenvergleich. Vgl. auch Fussnote 13.
31) Vermutlich verunreinigt durch eine Spur Pentan.
32) OV 101/20 m; 40–200°, 4°/Min.
33) Vgl. [12].
34) Vermutlich von einer Verunreinigung herrührend.
35) Vgl. [15] [16].

säureester **24**[36]), welcher direkt in die nächste Stufe eingesetzt wurde. Eine Lösung von **24** (4,2 g) in 20 ml Äther wurde zu einer Suspension von 1,43 g Lithiumaluminiumhydrid in 30 ml Äther getropft und es wurde 96 Std. bei RT. gerührt. Dann wurde mit Methanol und dann mit Wasser versetzt, über *Dicalit* genutscht, mit Äther nachgewaschen und mehrfach mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert und das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Das resultierende Öl (2,9 g) zeigte im DC. (Petroläther/Äther 1:1; Rf 0,8) nur einen bei der Entwicklung mit Jod erkennbaren, vermutlich vom als Nebenprodukt gebildeten Menthen[37]) herrührenden Fleck und im GC. (OV 101/20 m; 40–200°, 4°/Min.; 8,0 Min. (91,6%), 8,1 Min. (2,7%), 14,2 Min. (1,9%)) ein Hauptprodukt, für das der direkte GC.-Vergleich Identität mit dem oben beschriebenen Produkt **8** ergab.

## LITERATURVERZEICHNIS


[1] *A. Fischli & P.M. Müller,* Helv. *63*, 529 (1980).
[2] *J. Halpern, F.T.T. Ng & G.L. Rempel,* J. Am. Chem. Soc. *101*, 7124 (1979).
[3] *L.G. Marzilli, P.J. Toscano, L. Randaccio, N. Bresciani-Pahor & M. Calligaris,* J. Am. Chem. Soc. *101*, 6754 (1979).
[4] *G.N. Schrauzer & M. Hashimoto,* J. Am. Chem. Soc. *101*, 4593 (1979).
[5] *J.H. Grate & G.N. Schrauzer,* J. Am. Chem. Soc. *101*, 4601 (1979).
[6] *H.-U. Blaser & J. Halpern,* J. Am. Chem. Soc. *102*, 1684 (1980).
[7] *D. Lexa & J.M. Savéant,* J. Am. Chem. Soc. *98*, 2652 (1976).
[8] *A. Fischli,* Helv. *61*, 2560 (1978).
[9] *L. Walder, G. Rytz, K. Meier & R. Scheffold,* Helv. *61*, 3013 (1978).
[10] *G. Zweifel & H.C. Brown,* J. Am. Chem. Soc. *86*, 393 (1964).
[11] *D.V. Banthorpe & D. Whittaker,* Chem. Rev. *66*, 643 (1966).
[12] *W. Cocker, P.V.R. Shannon & P.A. Staniland,* J. Chem. Soc. *1966* (C), 946.
[13] *A. Fischli,* Helv. *61*, 3028 (1978).
[14] *A. Fischli & D. Süss,* Helv. *62*, 48 (1979).
[15] *Y. Senda & S. Imaizumi,* Tetrahedron *31*, 2905 (1975).
[16] *F. Bohlmann & R. Zeisberg,* Org. Magn. Res. *7*, 426 (1975).


[36]) Daten von **24**: DC. (Petroläther/Äther 1:1): Rf 0,52. – IR.: 1357 und 1179 ($SO_2$). – $^1$H-NMR.: 0,87 (*d*, $J$=6,5, $H_3C$–C(1)) überlagert durch 0,96 (*d*, $J$=6,5, 2 $H_3C$–C(8)) (zusammen 9 H); 1,1–2,5 (*m*, 9 H); 3,03 (*s*, 3 H, $CH_3SO_2$); 4,3–4,85 (*m*, 1 H, H–C(3)). – MS.: 138 (30, $M^+ - CH_3SO_3H$), 123 (48), 96 (33), 95 (100, $M^+ - CH_3SO_3H - C_3H_7$), 83 (28), 82 (34), 81 (82), 69 (25), 67 (31), 55 (41).

[37]) Im MS., welches im übrigen mit dem oben für **7/8** beschriebenen Spektrum völlig übereinstimmt, finden sich bei *m/z* 138 (1,7) und 95 (11) von Menthen herrührende Pike.