

Chirale Induktion bei photochemischen Reaktionen, VI¹⁾**Asymmetrische Steuerung der Addition von Semipinakolradikalen an chirale Malein- und Fumarsäureester**

Reiner Vaßen, Jan Runsink und Hans-Dieter Scharf*

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 10. Juni 1986

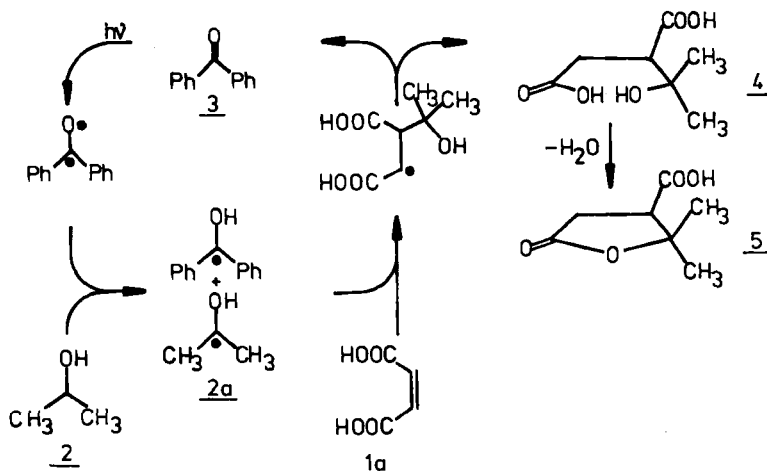
Chiral Induction in Photochemical Reactions, VI¹⁾. — Asymmetric Control of the Addition of Hemipinacol Radicals to Chiral Maleates and Fumarates

The photocatalysed addition of 2-propanol (**2**) to the monoesters of maleic acid **1b** and **1d** yields the esters of terebic acid **5b** and **5d** with a diastereoselectivity up to 62% de. The major diastereomer **5d** has (2*S*)-configuration. Diastereoselectivity of 23% maximum are observed by applying the (–)-menthyl diesters of maleic or fumaric acid **1c** and **1e**. The product obtained is the acyclic diaterebic acid ester **4c**.

Die Addition von Semipinakolradikalen an Maleinsäure unter der Wirkung von photoangeregtem Benzophenon führt nach Schenck und Koltzenburg et al.²⁾ mit 67% Ausbeute zu Terebinsäure.

Von Dallacker und Mitarbeitern³⁾ wurde später festgestellt, daß nur eine Gesamtausbeute von 30% an Terebinsäure präparativ isoliert werden kann. Horner und Mitarbeiter⁴⁾ gingen

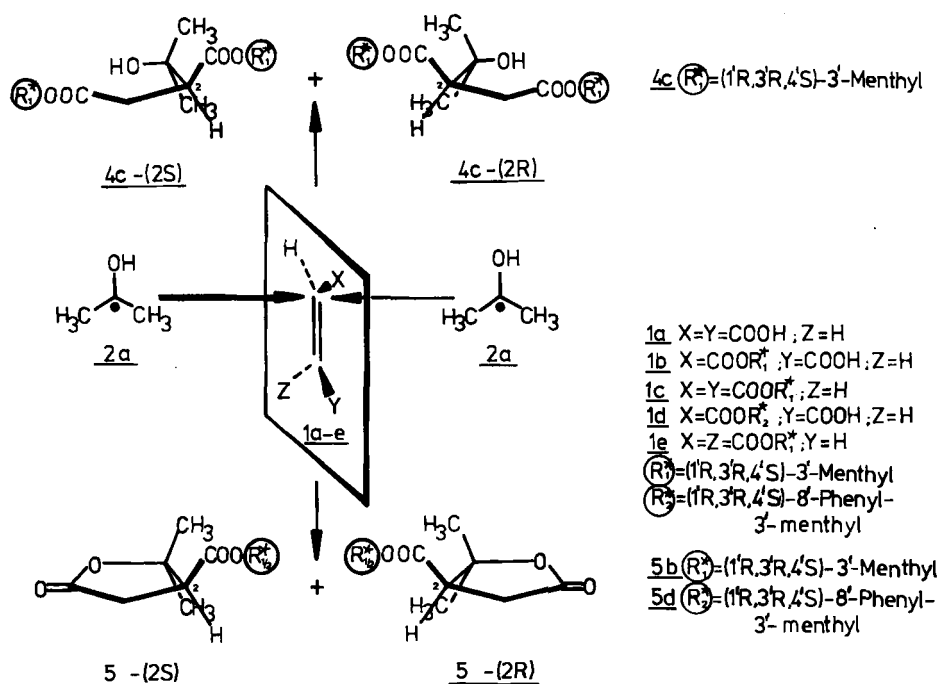
Schema 1. Mechanismus zur Addition von 2-Propanol (**2**) an Maleinsäure nach Schenck²⁾



der Frage nach, inwieweit diese Reaktion durch chirale Halb- und Diester der Maleinsäure asymmetrisch steuerbar ist. Die von *Horner* und Mitarbeiter erzielten Diastereomerenüberschüsse werden mit maximal 5.4% angegeben⁴⁾ und sind damit unbefriedigend. Ausgehend von dem Konzept der seitendifferenzierenden Abschirmung⁵⁾ haben wir diese Addition (Schema 1) und deren chirale Steuerung erneut studiert und sind dabei zu vollständig anderen Ergebnissen als *Horner et al.*⁴⁾ gekommen.

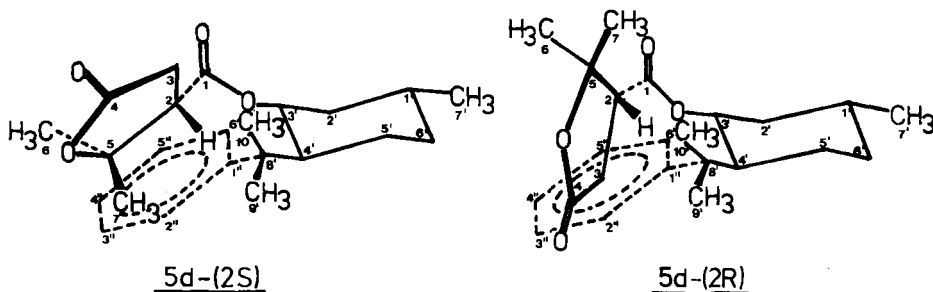
Untersucht wurden von uns die Maleinsäureester des (-)-Menthos **1b** und (-)-8-Phenylmenthols **1d** sowie die (-)-Mentholdiester der Malein- und Fumarsäure **1c**, **1e**.

Schema 2



Bei der photokatalysierten Addition von Isopropylalkohol (**2**) an die Maleinsäuremonoester **1b** und **1d** erhält man die beiden diastereomeren Terebinsäureester **5b** und **5d**. Im Falle des (-)-8-Phenylmenthylesters **5d** konnten beide Diastereomeren isoliert werden (HPLC). Der (2S)-Terebinsäureester **5d-(2S)** entsteht durch re-Angriff des Semipinakolradikals **2a** mit einem Diastereomerenüberschuß von 62%. Die absolute Konfiguration des Überschußdiastereomeren von **5d** wurde mit einer kombinierten ¹³C- und ¹H-NMR-Methode bestimmt^{1b)}. Den Populationsanteil p_A der Konformation, bei der die Phenylmenthyl-Phenylgruppe in Nachbarschaft zur Estergruppierung steht, ist laut ¹³C-NMR-Spektrum $p_A = 90\%$ für das Überschußisomere und $p_A = 76\%$ für das Unterschußisomere. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachten wir für das Proton an C-2 (Schema 3) sowie die Methylgruppe C-7 die für den Fall der S-Konfiguration erwartete Hochfeldverschiebung. Beim R-Diastereomeren finden wir diese Verschiebung für die Methylengruppe C-3.

Schema 3. Konformation von **5d-(2S)** und **5d-(2R)** auf der Basis von NMR-Messungen (s. exp. Teil)



Bei Verwendung von (–)-Menthol beobachten wir den Terebinsäureester **5b** mit einer Diastereomerenreinheit von 33% (^{13}C -NMR). Eine Trennung der Diastereomeren mittels Hochdruckchromatographie wie im Falle des Esters **5d** gelang hier nicht. Setzt man den Maleinsäure-di-(1'*R*,3'*R*,4'*S*)-3-menthylester **1c** mit 2-Propanol (**2**) und photoangeregtem Benzophenon (**3**) um, erhält man den (–)-Dimenthylester der Diaterebinsäure **4c**. Es findet keine Lactonisierung zum Terebinsäureester **5b** statt, wie von Horner et al.⁴⁾ beschrieben. Diese Tatsache stützt den von Schenck²⁾ ursprünglich formulierten Reaktionsmechanismus (Schema 1). Durch Säulenchromatographie läßt sich der Ester **4c** mit einer Ausbeute von 63% präparativ gewinnen. Der Diastereomerenüberschuß beträgt 8% (^{13}C -NMR).

Aus dem Fumarsäure-di-(–)-menthylester **1e** bildet sich ebenfalls das acyclische Produkt **4c**. Im Vergleich zur analogen Reaktion von **1c** finden wir hier eine Diastereomerenreinheit von 23%.

Wir danken der Firma Haarmann und Reimer für die freundliche Überlassung von (+)- und (–)-Menthol. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir ebenfalls für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Bestrahlungen wurden in einer 200-ml-Tauchschachtapparat aus Pyrexglas mit der Lampe HPk 125 W durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien wurden, sofern nicht anders vermerkt, nach bekannten Methoden gereinigt und getrocknet. Alle Bestrahlungsversuche wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt.

Das chirale Hilfsreagenz (–)-8-Phenylmenthol wurde nach einem verbesserten Verfahren synthetisiert⁶⁾.

^1H -NMR: Varian EM 390 (interner Standard TMS). – ^{13}C -NMR: Varian CFT 20. – HPLC: Abimed-Gilson Pumpen 302, 304, Manometermodul 803, UC-Detektor Spektrophotometer, RI-Detektor Fa. Knauer, HPLC-Säulen präparativ 2.2×26 cm, Füllung 7μ Lichrosorb Si 60. – Polarimeter: Perkin-Elmer Typ 241. – Schmelzpunkte: Fa. Büchi (nach Dr. Tottoli, unkorrigiert). – Die Diastereomerenüberschüsse werden als $\text{de} = \frac{5\text{d-(2S)} - 5\text{d-(2R)}}{5\text{d-(2S)} + 5\text{d-(2R)}}$ angegeben. Bei ^{13}C -NMR-Spektren von Diastereomerengemischen sind die Signale der Überschüßdiastereomeren kursiv gedruckt, die der Unterschüßdiastereomeren in eckige Klammern gesetzt.

Maleinsäure-mono-(1'*R*,3'*R*,4'*S*)-3-menthylester (**1b**): 8.0 g (50 mmol) (–)-Menthol und 20 g (200 mmol) Maleinsäureanhydrid werden in 200 ml Toluol gelöst. Man fügt 0.50 g

(4.3 mmol) Maleinsäure hinzu und erhitzt 12 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wäscht man die organische Phase dreimal mit je 100 ml Wasser, trocknet über MgSO_4 und engt zur Trockene ein. Überschüssiges (–)-Menthol wird absublimiert und der verbleibende Feststoff zweimal aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 9.0 g (70%), Schmp. 84°C (Lit.⁷⁾ 84°C), $[\alpha]_D^{30} = -75.3$ ($c = 0.772/\text{EtOH}$) (Lit.⁷⁾ $[\alpha]_D^{30} = -74.6$, $c = 10/\text{EtOH}$). – IR (KBr): 2955 (CH), 2870 (CH), 1715 (C=O), 1645 (C=C–C=O), 1430 (CH), 1375 (CH₃), 1225 (C–O–C), 1170 (C–O–C), 815 cm^{-1} (HC=CH). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.74$ (d, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3CHCH_3), 0.86 (d, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3CHCH_3), 0.91 (d, $J = 6$ Hz, 3H, CHCH_3), 0.5–2.2 (m, 9H), 4.85 (d/t, $J = 4$; 10 Hz, 1H, CHO), 6.36 (s, 2H, CH=CH), 10.0 (s, 1H, CO_2H). – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 16.22$ (CH_3CHCH_3), 20.67 (CH_3CHCH_3), 21.94 (CH_3), 23.42 ($\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H},\text{CH}_3)$), 26.22 (CH_3CHCH_3), 31.45 (CHCH_3), 34.10 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H},\text{CH}_3)$), 40.36 ($\text{CH}_2\text{CHO}_2\text{C}$), 46.90 (CHCHO_2C), 77.06 (CHO_2C), 130.92 (CHCO_2H), 132.98 (CHCO_2C), 166.56 (CO_2CH), 166.90 (CO_2H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (254.3) Ber. C 66.1 H 8.7 Gef. C 66.6 H 9.1

Maleinsäure-mono-(1'R,3'R,4'S)-8-phenyl-3-menthylester (1d): 4.6 g (20 mmol) (–)-8-Phenylmenthol⁶⁾, 8.6 g (87.7 mmol) Maleinsäureanhydrid und 0.50 g (4.3 mmol) Maleinsäure in 200 ml Toluol werden 50 h unter Rückfluß erhitzt. Danach versetzt man mit 200 ml Wasser, trennt die organische Phase ab und wäscht noch dreimal mit je 100 ml Wasser. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wird 24 h im Hochvak. getrocknet. Ausbeute an **1d** quantitativ. $[\alpha]_D^{22} = +25.7$ ($c = 4.135/\text{CH}_2\text{Cl}_2$). – IR (CHCl_3): 2970 (CH_2), 2930 (CH_2), 1730 (C=O), 1635 (C=C–C=O), 1410 (CH_3), 1265 cm^{-1} (C=C–C–O). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.9$ (d, $J = 6$ Hz, 3H, CH_3CH), 1.23 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}-\text{CH}_3$), 1.32 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}-\text{CH}_3$), 1.00–2.40 (m, 8H), 4.92 (d/t, $J = 4.5$; 10.5 Hz, 1H, CHO_2C), 5.33 (d, $J = 12$ Hz, CH=CH), 6.12 (d, $J = 12$ Hz, 1H, CH=CH), 7.05–7.40 (m, 5H, Ph), 14.8 (s, 1H, CO_2H). – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 21.71$ (C-7'), 22.78 (C-10'), 26.17 (C-5'), 29.59 (C-9'), 31.29 (C-1'), 34.31 (C-6'), 39.42 (C-8'), 41.07 (C-2'), 50.25 (C-4'), 77.26 (C-3'), 125.30 (C-2', 4', -6'), 128.19 (C-3', -5'), 130.00 (CH=CH CO_2H), 135.26 (CH=CH CO_2H), 151.28 (C-1'), 164.94 (CO_2CH), 166.88 (CO_2H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (330.4) Ber. C 71.9 H 7.9 Gef. C 70.6 H 7.7

Maleinsäure-di-(1'R,3'R,4'S)-3-menthylester (1c): 8.0 g (50 mmol) (–)-Menthol und 2.5 g (25 mmol) Maleinsäureanhydrid werden in 200 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 0.50 g (4.3 mmol) Maleinsäure wird 39 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden die sauren Bestandteile der Lösung mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit Na_2CO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und zur Trockene eingengt. Der so erhaltene Diester wird aus Methanol umkristallisiert, Ausb. 6.4 g (66%), Schmp. 96°C (Lit.⁷⁾ 96°C), $[\alpha]_D^{30} = -95.3$ ($c = 1.588/\text{C}_6\text{H}_6$) (Lit.⁷⁾ $[\alpha]_D^{30} = -97$, $c = 11.72/\text{C}_6\text{H}_6$). – IR (KBr): 2940 (CH), 1710 (C=O), 1450 (CH_3), 1235 cm^{-1} (C=C–C=O). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.76$ (d, $J = 7$ Hz, 6H, CH_3CHCH_3), 0.90 (d, $J = 7$ Hz, 6H, CH_3CHCH_3), 0.91 (d, $J = 6$ Hz, 6H, CHCH_3), 0.5–2.3 (m, 18H), 4.78 (d/t, $J = 4$; 10 Hz, 2H, CHO_2C), 6.15 (s, 2H, CH=CH).

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$ (392.6) Ber. C 73.4 H 10.3 Gef. C 73.1 H 10.3

Fumarsäure-di-(1'R,3'R,4'S)-3-menthylester (1e): 30.4 g (200 mmol) Fumaroylechlorid werden mit 62.5 g (0.40 mol) (–)-Menthol in 200 ml Toluol versetzt und 6 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird die Reaktionslösung mit 0.5 mol Pyridin versetzt und noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird das Toluol entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 46.2 g (55%), Sdp. $180^\circ\text{C}/0.1$ Torr (Lit.⁷⁾ $201^\circ\text{C}/2.2$ Torr), $[\alpha]_D^{25} = -103.5$ ($c = 2.235/\text{C}_6\text{H}_6$) (Lit.⁷⁾ $[\alpha]_D^{25} = -98.4$, $c = 11.71/\text{C}_6\text{H}_6$). – IR (kap.): 2990 (CH), 1730 (C=O), 1650 (C=C–C=O), 1460 (CH_3), 1370 (CH_3), 1260 cm^{-1} (C=C–C–O). – ¹H-

NMR (CDCl_3): $\delta = 0.78$ (d, $J = 7$ Hz, 6H, CH_3CHCH_3), 0.90 (d, $J = 7$ Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{-CHCH}_3$), 0.91 (d, $J = 6$ Hz, 6H, CHCH_3), 0.5–2.3 (m, 18H), 4.83 (d/t, $J = 4$; 10 Hz, 2H, CHO_2C), 6.83 (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$ (392.6) Ber. C 73.4 H 10.3 Gef. C 73.2 H 10.3

Allgemeine Arbeitsvorschrift der Bestrahlungsversuche

Die entsprechenden Ester **1** und Benzophenon werden in 200 ml 2-Propanol (**2**) gelöst und belichtet. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel und filtriert den Rückstand über Kieselgel (Laufmittel 5% Essigester in Hexan).

Terebinsäure-(1'R,3'R,4'S)-3-menthylester (5b): Mit 6.0 g (23.6 mmol) **1b**; Bestrahlungsdauer 12 h. Aufarbeitung durch Hochdruckchromatographie (Laufmittel 12% Ethylacetat in Hexan, Flow 10 ml/min, Retentionszeit 17 min); Ausb. 440 mg (11%) **5b** (aus 1.7 g Rohprodukt). Eine ^{13}C -NMR-Analyse dieser Probe ergab einen Diastereomerenüberschuß von 33% de (bestimmt an CH_2CH , $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$). — IR (CDCl_3): 2970 (CH_3), 2880 (CH), 1780 ($\text{C}=\text{O}$, Lacton), 1730 ($\text{C}=\text{O}$, Ester), 1460 (CH_3), 1380 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1280 ($\text{C}-\text{O}$, Ester), 1230 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$, Lacton). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.76$ (d, $J = 7$ Hz, 3H, CHCH_3), 0.92 (d, $J = 7$ Hz, 6H, CH_3CHCH_3), 1.35 (s, 3H, CH_3CCH_3), 1.62 (s, 3H, CH_3CCH_3), 0.7–2.2 (m, 9H), 2.4–3.3 (m, 3H, CH_2CH), 4.5–4.9 (m, 1H, CHO_2C). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 16.30$, 20.74 [20.85] (CH_3CHCH_3), 15.72, 22.93, 23.41 (CH_3CCH_3), 21.99 (CHCH_3), 23.24 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H}, \text{CH}_3)$), 26.38 [26.21] (CH_3CHCH_3), 31.43 (CHCH_3), 31.75 [32.13] ($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}$), 34.14 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H}, \text{CH}_3)$), 40.78 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{H}, \text{CH}_3)$), 46.99 [46.79] [$\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$], 50.55 [51.02] (CHCO_2C), 75.77 [76.10] (CHO_2C), 84.35 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 169.36 (CO_2CH), 174.03 ($\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (296.4) Ber. C 68.9 H 9.5 Gef. C 69.1 H 9.4

Terebinsäure-(–)-(1'R,3'R,4'S)-8-phenyl-3-menthylester (5d): Mit 3.4 g (10 mmol) **1d** und 0.62 g (3.4 mmol) Benzophenon; Bestrahlungsdauer 24 h. Auftrennung des Rohgemisches durch Hochdruckchromatographie (Laufmittel 12% Ethylacetat in Hexan; Flow 10 ml/min), Retentionszeiten: **5d**-(2S) = 20 min, **5d**-(2R) = 19 min. Ausb. 820 mg (22%) **5d**.

(2S)-Terebinsäure-(1'R,3'R,4'S)-8-phenyl-3-menthylester [**5d**-(2S)]: Schmp. 102.5 bis 103.5°C, $[\alpha]_D^{25} = +35.96$ ($c = 1.415/\text{CH}_2\text{Cl}_2$). — IR: 2970 (CH), 2860 (CH_3), 1775 ($\text{C}=\text{O}$, Lacton), 1720 ($\text{C}=\text{O}$, Ester), 1440 (CH_3), 1370 cm^{-1} ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.09$ (s, 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 1.16 (s, 3H, CH_3), 1.21 (s, 3H, CH_3), 1.27 (s, 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CPh}$), 0.7–2.2 (m, 11H); ABX-Signal [$\delta_X = 1.82$ ($J = 8.7$; 10.5 Hz), δ_A bzw. $\delta_B = 2.34$ ($J = 10.5$; 17.8 Hz)], 2.84 ($J = 8.7$; 17.8 Hz), 4.86 (d/t, $J = 4.5$; 10.5 Hz, CHO_2C), 7.10–7.40 (m, 5H, C_6H_5). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 21.48$ ($\text{C}-10'$), 21.79 ($\text{C}-7'$), 23.00 ($\text{C}-7$), 25.95 ($\text{C}-5'$), 28.14 ($\text{C}-6$), 30.84 ($\text{C}-9'$), 31.20 ($\text{C}-1'$), 31.34 ($\text{C}-3$), 34.37 ($\text{C}-6'$), 39.22 ($\text{C}-8'$), 41.48 ($\text{C}-2'$), 49.29 ($\text{C}-2$), 50.06 ($\text{C}-4'$), 74.78 ($\text{C}-3'$), 83.87 ($\text{C}-5$), 125.09 ($\text{C}-4''$), 125.19 ($\text{C}-2''$, $-6''$), 127.89 ($\text{C}-3''$, $-5''$), 152.19 ($\text{C}-1''$), 168.88 ($\text{C}-1$), 174.30 ($\text{C}-4$).

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (372.5) Ber. C 74.2 H 8.6 Gef. C 73.5 H 8.8

(2R)-Terebinsäure-(1'R,3'R,4'S)-8-phenyl-3-menthylester [**5d**-(2R)]: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.17$ (s, 3H, CH_3), 1.22 (s, 3H, CH_3), 1.31 (s, 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CPh}$), 1.52 (s, 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 0.7–2.2 (m, 11H); ABX-System [δ_A bzw. $\delta_B = 1.85$ ($J = 16.8$; 8.1 Hz), 2.29 ($J = 16.8$; 10.0 Hz), $\delta_X = 2.57$ ($J = 8.1$; 10.0 Hz)], 4.92 (d/t, $J = 4.5$; 10.5 Hz, 1H, CHO_2C), 7.10–7.40 (m, 5H, C_6H_5). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 21.76$ ($\text{C}-7'$), 22.77 ($\text{C}-7$), 23.07 ($\text{C}-10'$), 26.35 ($\text{C}-5'$), 28.17 ($\text{C}-6$), 29.83 ($\text{C}-9'$), 30.71 ($\text{C}-3$), 31.36 ($\text{C}-1'$), 34.34 ($\text{C}-6'$), 39.48 ($\text{C}-8'$), 41.84 ($\text{C}-2'$), 49.80 ($\text{C}-2$), 50.53 ($\text{C}-4'$), 75.50 ($\text{C}-3'$), 84.94 ($\text{C}-5$), 125.28 ($\text{C}-2''$, $-6''$), 125.43 ($\text{C}-4''$), 128.16 ($\text{C}-3''$, $-5''$), 151.84 ($\text{C}-1''$), 168.36 ($\text{C}-1$), 174.24 ($\text{C}-4$).

2-(1-Hydroxy-1-methylethyl)bernsteinsäure-di-(1'R,3'R,4'S)-3-mentylester (**4c**)

a) Aus Maleinsäurediester **1c** (11 g, 28 mmol) und Benzophenon (1.0 g, 5.3 mmol) in Hexan/2-Propanol (1:1). Bestrahlungsdauer 20 h. Säulenchromatographie (Laufmittel Petrolether/Aceton 15:1) ergibt den Diaterebinsäurediester **4c** mit 63% Ausbeute. Bestimmung des *de*-Wertes aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum ergab 8% Diastereomerenüberschuß (CHO, CHCO_2R -Signale).

b) Aus Fumarsäurediester **1e** (11 g, 28 mmol) und Benzophenon (1.3 g, 7.0 mmol), Bestrahlungsdauer 20 h. Nach Säulenchromatographie (Laufmittel Petrolether/Aceton 10:1) erhält man 2.3 g (21%) Diaterebinsäurediester **4c** mit einer Diastereomerenreinheit von 23% *de*. — IR (KBr): 3500 (OH), 2960 (CH), 2870 (CH_3), 1725 (C=O), 1700 (C=O), 1450 (CH_3), 1390 (CH_3), 1160 cm^{-1} (OH). — ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.72 (d, J = 7 Hz, 3H, CH_3), 0.87 (d, J = 7 Hz, 6H, CH_3), 1.21 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$), 0.7–2.2 (m, 18H), 2.5–3.2 (m, 4H, $\text{O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2$), 4.5–4.9 (m, 2H, CHO_2C). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 15.68 [15.96], 16.34, 16.49, 20.75 [20.85] (CH_3CHCH_3); 22.03 (CHCH_3), 22.94 [23.15], 23.45 [23.55] ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H},\text{CH}_3)$); 25.79, 26.21 [26.27] (CH_3CHCH_3); [27.38] 27.69, 27.91 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$); 31.48 (CHCH_3), 32.73 [33.01] (CO_2CCH_2); 34.28 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H},\text{CH}_3)$), 40.52 [40.68], 40.91 ($\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{H},\text{CH}_3)$); 46.73 [46.93], 46.98 (O_2CHCH), 51.82 [51.86] ($\text{CO}_2\text{C}-\text{CH}$); 70.69 [70.90] ($(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{OH}$), [74.29] 74.57, [75.06] 75.16 (O_2CH); [171.75] 171.79, [173.43] 174.01 (CO_2CH).

$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_5$ (452.7) Ber. C 71.6 H 10.7 Gef. C 71.4 H 10.9

CAS-Registry-Nummern

1b: 92419-65-3 / **1c**: 34212-60-7 / **1d**: 104438-58-6 / **1e**: 34675-24-6 / **4c** (2 R): 104438-61-1 / **4c** (2 S): 104527-29-9 / **5b** (2 R): 104438-62-2 / **5b** (2 S): 104438-59-7 / **5d** (2 R): 104438-60-0 / **5d** (2 S): 104462-65-9 / (–)- δ -Phenylmenthol: 65253-04-5 / Maleinsäureanhydrid: 108-31-6 / (–)-Menthol: 2216-51-5 / Maleinsäure: 110-16-7 / Fumaroylchlorid: 627-63-4 / 2-Propanol: 67-63-0

¹⁾ ^{1a)} V. Mitteilung: H. Herzog, H. Koch, H.-D. Scharf und J. Runsink, *Tetrahedron* **42**, 3547 (1986). — ^{1b)} IV. Mitteilung: J. Runsink, H. Koch, A. Nehrings und H.-D. Scharf, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1986), im Druck.

²⁾ G. O. Schenck, G. Koltzenburg und H. Grossmann, *Angew. Chem.* **69**, 177 (1957).

³⁾ M. Lipp, H. Pauling und F. Dallacker, *Liebigs Ann. Chem.* **644**, 37 (1961).

⁴⁾ L. Horner und J. Klaus, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1232.

⁵⁾ G. Helmchen und R. Schmierer, *Angew. Chem.* **93**, 208 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 205 (1981).

⁶⁾ H. Herzog und H.-D. Scharf, *Synthesis* **1986**, 420.

⁷⁾ A. Wassermann, *Liebigs Ann. Chem.* **488**, 211 (1931).

[118/86]