

Harry Schmidt, Manfred Mühlstädt und Hans-Christian Flemming^{*)}

Zur Raumisomerie in der Pinanreihe, VIII¹⁾

Die raumisomeren Pinandiole-(2.3)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig und dem Laboratorium des VEB Chemische Fabrik Miltitz

(Eingegangen am 11. Juli 1968)

Durch Darstellung der zum *trans*-Pinansystem gehörenden Pinandiole-(2.3) (**1** und **2**) wird der konfigurative Zusammenhang der vier diastereomeren Pinandiole-(2.3) klar ersichtlich.

Von den theoretisch möglichen vier diastereomeren Pinandiolen-(2.3) sind bisher nur zwei Formen vom Schmp. 56° (**3**) und 160° (**4**) bekannt. Sie entstehen durch selektive Reduktion des sterisch einheitlichen (–)-2-Hydroxy-isopinocampbons (**6**), das durch Permanganatoxydation von (+)- α -Pinen in Acetonlösung erhalten wird, und sind plusdrehend. Die Struktur dieser Dirole schien in bezug auf die Konfiguration am tertiären Hydroxyl nicht restlos geklärt. Nach früheren Untersuchungsergebnissen von Schmidt¹⁾ wurde die Methylgruppe als *cis*-ständig zur dimethylierten Brücke formuliert, kürzlich aber von Schmidt, Mühlstädt und Phan Son²⁾ auch die Möglichkeit der *trans*-Lage in Betracht gezogen.

Der konfigurative Zusammenhang konnte jetzt durch die Darstellung der noch fehlenden, zum *trans*-Pinansystem gehörenden beiden stereoisomeren Pinandiole-(2.3) (**1** und **2**) geklärt und die ursprüngliche Schmidtsche Formulierung¹⁾ als richtig erkannt werden, worüber im folgenden berichtet wird.

Bekanntlich entsteht bei der Umsetzung von Nopinon (**7**) mit Methylmagnesiumjodid Methylnopinol, Schmp. 59°³⁾ (**8**), dessen *trans*-Lage der Methylgruppe zur dimethylierten Brücke heute sicher feststeht⁴⁾. Analog hierzu könnte man auch bei der Grignardierung von *trans*- und *cis*-3-Hydroxy-nopinon (**9a** und **9b**) mit der gleichen *trans*-Orientierung der Methylgruppe rechnen, wobei die Bildung der zum *trans*-Pinansystem gehörenden diastereomeren Pinandiole-(2.3) (**1** und **2**) zu erwarten wäre.

Die benötigten, noch unbekanntenen 3-Hydroxy-nopinone versuchten wir aus *trans*- bzw. *cis*-Pinocarveol (**10a** und **10b**) durch Abbau der semicyclischen Methylen-Gruppe mit Ozon zu erhalten. Wir schützten die sekundäre Hydroxylgruppe durch Veresterung und ozonisierten (+)-*trans*-Pinocarvylacetat (**10c**) in Äthanollösung bei –78°. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes muß bei niedriger Temperatur

^{*)} Teil der Diplomarb. von H.-Ch. Flemming, Univ. Leipzig 1968.

¹⁾ VII. Mitteil.: H. Schmidt, Chem. Ber. **93**, 2485 (1960).

²⁾ H. Schmidt, M. Mühlstädt und Phan Son, Chem. Ber. **99**, 2736 (1966).

³⁾ O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **356**, 239 (1907).

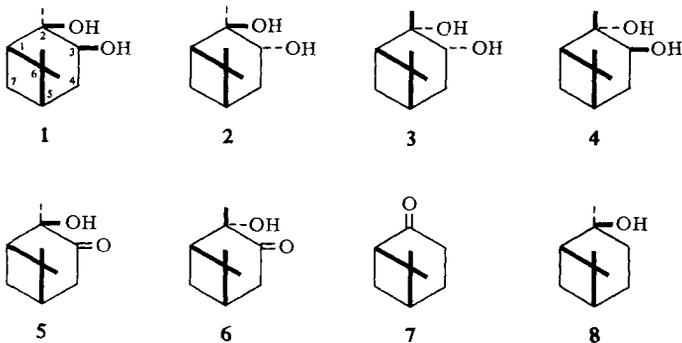
⁴⁾ Vgl. W. Hüchel und D. Holzwarth, Liebigs Ann. Chem. **697**, 69 (1966).

unter sofortiger Reduktion vorgenommen werden, da sonst Zersetzung unter starker Wärmeentwicklung eintritt. In etwa 30proz. Ausbeute erhielten wir das (+)-*trans*-3-Acetoxy-nopinon (**9c**) als angenehm riechendes Öl. Dem NMR-Spektrum nach hat keine Umlagerung des Ringsystems stattgefunden.

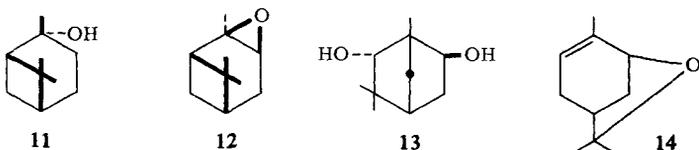
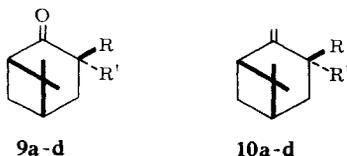
In gleicher Weise ozonisierten wir (-)-*cis*-Pinocarvylacetat (**10d**) und erhielten (+)-*cis*-3-Acetoxy-nopinon (**9d**) vom Schmp. 51°.

Zur Gewinnung von (-)-*cis*-Pinocarveol (**10b**) oxydierten wir (-)-β-Pinen mit Selen-dioxid⁵⁾ und schieden aus dem Reaktionsprodukt (+)-Pinocarvon über die Hydrogensulfidverbindung ab⁶⁾, dessen Dibromid dann mit Zinkstaub/Eisessig zum *cis*-Pinocarveol reduziert wurde⁷⁾. Zu beachten ist, daß es nicht zur gleichen optischen Reihe wie das von uns benutzte natürliche (-)-*trans*-Pinocarveol gehört, das sich vom (+)-β-Pinen ableitet.

Die Verseifung der beiden diastereomeren Ketoacetate (**9c** und **9d**) führte nicht zu den entsprechenden reinen Ketoalkoholen, sondern der dünn-schichtchromatographischen Untersuchung nach zu einem Gemisch von Ketoalkoholen gleicher prozentualer Zusammensetzung von etwa 3:1, das sich säulenchromatographisch nicht trennen ließ. Anscheinend bewirkt das alkalische Medium der Verseifung die Entstehung tautomerer Formen unter intermediärer Bildung eines Endiols, wobei Epimerisierung am C-Atom 3 eintritt.



9, 10	R	R'
a	H	OH
b	OH	H
c	H	OAc
d	OAc	H



⁵⁾ M. P. Hartshorn und A. F. Wallis, J. chem. Soc. [London] **1964**, 5254.

⁶⁾ H. Schmidt, Ber. Schimmel & Co. **1941**, 15.

⁷⁾ H. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 167 (1944).

Bei der Grignardierung gingen wir von den sterisch einheitlichen Acetaten **9c**, **d** des *trans*- und *cis*-3-Hydroxy-nopinons (**9a** und **9b**) aus. Wenn man das Methylmagnesiumjodid zum Ketoalkohol gab (nicht umgekehrt), wurde bevorzugt nur die Ketogruppe angegriffen, und es entstanden die Monoester der entsprechenden Pinandiole-(2.3) (ca. 30%). Die Verseifung des aus *trans*-3-Acetoxy-nopinon (**9c**) erhaltenen Grignardierungsproduktes führte zu einem Diol vom Schmp. 150°, das wir als *trans*-Pinandiol-(2^c.3^t) (**2**) ansprechen. Es war linksdrehend und nicht identisch mit dem bekannten Pinandiol-(2.3) vom Schmp. 160° (**4**), das rechtsdrehend ist. Das IR- und das NMR-Spektrum von **2** zeigten eine sekundäre und eine tertiäre OH-Gruppe an, desgleichen drei Methylgruppen ohne Nachbarschaft eines H-Atoms.

Das Grignardierungsprodukt aus dem kristallinen *cis*-3-Acetoxy-nopinon (**9d**) führte nach Verseifung der Estergruppe zu einem flüssigen Pinandiol, das über sein Mono-*p*-nitrobenzoat rein erhalten werden konnte. Wir sprechen ihm die Konfiguration des *trans*-Pinandiols-(2^c.3^c) (**1**) zu. Das IR-Spektrum zeigt eine H-Brückenbindung.

Den beiden neuen Pinandiolen **1** und **2** liegt ein gemeinsames Hydroxyketon (**5**) zu Grunde. Wir erhielten es durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung. Es hat entgegengesetzte Drehungsrichtung wie das zur gleichen optischen Reihe gehörende Hydroxyketon **6**.

Zum chemischen Strukturbeweis reduzierten wir die Monotosylate von **1** und **2** mit LiAlH₄ und erhielten aus **1** das zum *trans*-Pinansystem gehörende *trans*-Pinanol-(2) (Methylnopinol) (**8**), Schmp. 59°. Bei gleicher Reduktionsweise des Tosylates von **3** entsteht nach Chabudzinski und Rykowski⁸⁾ *cis*-Pinanol-(2) (Pinenhydrat) (**11**), Schmp. 78°, mit *cis*-Lage der Methylgruppe zur dimethylierten Brücke.

Die LiAlH₄-Reduktion des Monotosylates von **2** führte zu einem Gemisch mehrerer Komponenten, aus dem *cis*-Pinocarveol (**10b**) isoliert werden konnte, das wahrscheinlich über das *trans*-Pinan-2.3-epoxid (**12**) entstanden ist.

Die Raumlage der Hydroxyle in den Diolen **1** und **2** ließ sich weiterhin durch Oxydation mit Bleitetraacetat beweisen. Als *cis*-Diol reagierte **1** wesentlich rascher als das entsprechende *trans*-Diol (**2**).

Von Interesse war weiterhin das Verhalten der Pinandiole **1** und **2** bei der Behandlung mit Schwefelsäure. Aus *trans*-Pinandiol-(2^c.3^t) (**2**) entstand das gleiche 2.6-Dihydroxy-fenchan (**13**), das wir früher aus *cis*-Pinandiol-(2^t.3^t) (**3**) erhalten hatten²⁾, während die Diole **1** und **4** in Pinol (**14**) übergingen.

Die Umlagerungsrichtung ist also unabhängig von der Konfiguration am C-2, dagegen abhängig von der am C-3. Zu dem gleichen Ergebnis gelangten Coxon et al.⁹⁾ im Zusammenhang mit einer unabhängigen Struktursicherung für **3** durch Darstellung aus 2 α .10-Epoxy-10 β -pinanol-(3 α) [2.10-Epoxy-*cis*-pinanol-(3^t)].

Nur bei *trans*-Lage des sekundären Hydroxyls zur dimethylierten Brücke tritt Umlagerung in das Fenchanssystem ein. NMR-Spektroskopische Untersuchungen¹⁰⁾

⁸⁾ Z. Chabudzinski und Z. Rykowski, Bull. Acad. polon. Sci., Sér. Sci. chim. **15**, 95 (1967).

⁹⁾ J. M. Coxon, E. Dansted, M. P. Hartshorn und K. E. Richards, Tetrahedron [London] **24**, 1193 (1968).

¹⁰⁾ A. Zschunke, M. Mühlstädt und H.-Ch. Flemming, Tetrahedron [London] **1968**, im Druck.

zeigen, daß die Hydroxylgruppen am C-3 in den Pinandiolen-(2,3) die äquatoriale Konformation bevorzugen. So resultiert für *cis*-Pinandiol-(2^t.3^t) (**3**) die Vorzugskonformation **3a**, für *cis*-Pinandiol-(2^t.3^c) (**4**) die Vorzugskonformation **4a**.



Die Fenchanumlagerung von **3** (sowie von **2**) und die Bildung von Pinol aus **4** (sowie aus **1**) weist darauf hin, daß die Umlagerung an den nach säurekatalysierter Abspaltung des Hydroxyls am C-2 hinterbleibenden Kationen erfolgt, die in ihrer Geometrie boot- bzw. sesselartige Anordnungen der Atome C-1 bis C-6 wie **3a** bzw. **4a** aufweisen.

Die Ablösung der Brückenatome C-7 bzw. C-6 vom C-1 zum Übergang an das Kation am C-2 erfolgt jeweils über eine intermediäre Boot-Form, da diese als flexible Anordnung die Umstellung von C-6 bzw. C-7 nach C-2 im Vergleich zur Umstellung an einer Sessel-Anordnung begünstigt. Aus dem **3a** entsprechenden Kation geht die intermediäre Boot-Anordnung aus dem Bruch der Bindung C-7—C-1 hervor (Fenchanumlagerung), bei dem Kation aus **4a** ist für das analoge Ergebnis der Bruch der Bindung C-6—C-1 nötig (Camphanumlagerung bzw. Pinolbildung). Eine Begünstigung für die bevorzugte Umlagerungsrichtung 3-*trans*- bzw. 3-*cis*-konfigurativer Pinandiole kann auch in der unterschiedlichen räumlichen Stellung der vakanten Orbitale des C-2-Kations zum wandernden Brücken-C-Atom bzw. Carbanion gesehen werden. Wie an Hand des Newman-Diagramms von *Coxon et al.*⁹⁾ gezeigt wurde, entspricht z. B. in dem aus **3a** hervorgehenden Kation der im Vergleich zum Winkel mit C-6—C-1 kleinere „Torsionswinkel“ zwischen der Orbital-Achse am Kation C-2 und der Bindungsachse C-7—C-1 der bevorzugten Lösung der Bindung zwischen C-7 und C-1 (Fenchanumlagerung).

Die Ablösung der Hydroxyle am C-2 in den Pinandiolen-(2,3) führt zu Kationen, die auch aus der Protonenaddition am C-10 der *cis*- bzw. *trans*-Pinocarveole entstehen. Diese Tatsache erklärt die Ähnlichkeit im Ergebnis der Umlagerungsreaktionen der Pinandiole-(2,3) und Pinocarveole.

Tab. 1. Eigenschaften der vier diastereomeren Pinandiole-(2,3) der (+)-Pinanreihe^{a)}

	Formel	Schmp.	Spezif. Drehung	Mono- <i>p</i> -nitrobenzoat Schmp.	Mono-2,4-dinitrobenzoat Schmp.
<i>trans</i> -Pinandiol-(2 ^c .3 ^c) ^{b)}	1	flüssig	-10°	123°	124°
<i>trans</i> -Pinandiol-(2 ^c .3 ^t)	2	150°	-39°	127°	—
<i>cis</i> -Pinandiol-(2 ^t .3 ^t)	3	56°	+3°	104°	—
<i>cis</i> -Pinandiol-(2 ^t .3 ^c)	4	160°	+49°	—	143°

^{a)} Alle Drehwerte sind abgerundet.

^{b)} Hergestellt wurde nur das zur (-)-β-Pinanreihe gehörende *trans*-Pinandiol-(2^c.3^c) (**1**), das +10,4° dreht.

Die herkömmliche formelmäßige Darstellung der Pinandiole-(2.3) als Cyclohexanderivate ließ erwarten, daß zur Ableitung von Zusammenhängen zwischen IR-Spektren und Konformation die von Cole und Jefferies¹¹⁾ für sekundär/tertiäre *cis*- und *trans*-Cyclohexandiole aufgestellten Regeln Anwendung finden könnten. Derartige Deutungsversuche führten jedoch zu Widersprüchen mit den Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen¹⁰⁾. Die IR-spektroskopischen Ergebnisse (Tab. 2) stimmen mit den NMR-Befunden überein, wenn man zu ihrer Deutung die für Cyclopentandiole festgestellten Frequenzlagen heranzieht.

1. Pinan-*trans*-diole (2 und 4) zeigen analog zu Cyclopentan-*trans*-diolen keine Wasserstoffbrücke.

2. Die $\Delta\tilde{\nu}$ -Werte der Pinan-*cis*-diole (1 und 3) sind etwa doppelt so hoch (60–70/cm) wie bei einfachen Cyclohexanderivaten (30–35/cm) und entsprechen dem $\Delta\tilde{\nu}$ -Wert des Cyclopentan-*cis*-diols¹²⁾ (~ 60 /cm).

3. Im Einklang mit diesen Ergebnissen steht auch der relativ hohe Wert der C=O-Valenzschwingung in den stereoisomeren Pinocamphonen und Hydroxypinocamphonen von etwa 1723/cm (5-Ring-Ketone 1740/cm, 6-Ring-Ketone 1700/cm)*).

Dreidring-Modelle zeigen die Ähnlichkeit zwischen der Geometrie des Cyclopentans und der Anordnung der C-Atome 1 bis 5 im Pinansystem deutlich. Die C-Atome 1 und 5 des „offenen“ Fünfrings sind gleichzeitig auch diametrale C-Atome des Vierrings. Deshalb sind sie einander stärker genähert als die C-Atome 1 und 3 eines nicht überbrückten Sechsrings. Die Richtung der von C-1 und C-5 ausgehenden Valenzen bedingt eine Abflachung am C-3. Für das C-3 ergibt sich eine konformative Beweglichkeit um C-2 und C-4, d. h. die „offene“ 5-Ringstruktur des Pinansystems ist zwischen zwei alternativen Briefumschlagformen beweglich, von denen diejenige

Tab. 2. OH-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der Pinandiole-(2.3)

Pinandiol	Formel	Stellung	OH-Gruppen		$\Delta\tilde{\nu}^a)$
			frei sek. tert.	gebunden sek. tert.	
<i>trans</i> -Pinandiol-(2c,3c)	1	<i>cis</i>	3627	—	—
<i>trans</i> -Pinandiol-(2c,3 ^b)	2	<i>trans</i>	—	3550	66
			3623	—	—
<i>cis</i> -Pinandiol-(2t,3 ^b)	3	<i>cis</i>	3616	—	—
			—	3545	75
<i>cis</i> -Pinandiol-(2t,3 ^c)	4	<i>trans</i>	3605	—	—
			3620	—	—
			3605	—	—

^{a)} Differenz der entsprechenden Hydroxylbande im *trans*-Diol und der Assoziatbande.

* *Nachtrag b. d. Korr.* (6. 11. 68): Während der Drucklegung dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von einer Veröffentlichung in Bull. chem. Soc. Japan **41**, 1180 (1968): „The Stereochemistry of 2-Hydroxy-pinocamphon and its Reduction Products“ von T. Suga, T. Shishibori, T. Hirata und T. Matsuura. Auf Grund von IR-, UV- und NMR-spektroskopischen Messungen sprechen die japanischen Autoren der Methylgruppe in dem bei der Permanganatoxydation von (–)- α -Pinen entstehenden (+)-2-Hydroxy-pinocamphon die *trans*-Lage zur dimethylierten Brücke zu.

¹¹⁾ A. R. H. Cole und P. R. Jefferies, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4391.

¹²⁾ W. W. Zajac jr. et al., Canad. J. Chem. **46**, 20 (1968), sowie dort Zitat 13.

bei den Pinandiolen überwiegt, in der die sekundäre Hydroxylgruppe am C-3 die quasiäquatoriale Lage einnimmt. Diese bisher als Abflachung der Cyclohexanordnungen im Pinansystem bezeichnete Erscheinung steht mit den NMR-spektroskopischen Messungen¹⁰⁾ im Einklang. Die oben für die Ableitung struktureller und mechanistischer Zusammenhänge formelbildlich verwendeten Extrem-Konformationen sind sinngemäß nur als vereinfachte Strukturangaben aufzufassen.

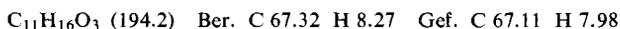
Herrn Dr. R. Borsdorf danken wir für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren, Herrn Dr. F. Strüber für die gaschromatographischen Untersuchungen. Die Mikroanalysen führte Herr R. Martin aus.

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. wurden auf dem Mikroheiztisch „Boetius“ bestimmt (korr. Werte) und die IR-Spektren mit dem Ultrarot-Spektralphotometer UR 10 von Carl-Zeiss-Jena aufgenommen.

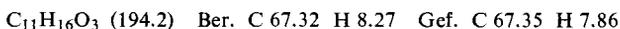
Sämtliche Semicarbazone wurden aus Methanol/Wasser und Nitrobenzoate aus Petroläther (80–110°) umkristallisiert.

Ozonisation von (+)-trans-Pinocarvylacetat (10c) zu (+)-trans-3-Acetoxy-nopinon (9c): 97 g (0.5 Mol) **10c** (hergestellt durch Acetylierung von (–)-trans-Pinocarveol (**10a**) mit Acetanhydrid in Pyridin) wurden in 200 ccm absol. Äthanol bei –78° so lange ozonisiert, bis kein Ozon mehr aufgenommen wurde. Die noch kalte Lösung wurde unter Zugabe von 10 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser auf 200 g Eis gegossen und anschließend mit 50proz. Natriumthiosulfat-Lösung so lange gerührt, bis die Lösung farblos blieb. Man trennte die organische Schicht ab, extrahierte die wäßr. Phase dreimal mit 100 ccm Äther, behandelte die vereinigten organischen Schichten nochmals mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat-Lösung bis zum Verschwinden der Braunfärbung und destillierte anschließend fraktioniert, wobei 31 g *trans-3-Acetoxy-nopinon* (32%) erhalten wurden. Sdp.₁₁ 134–137°, d_4^{20} 1.0809, $[\alpha]_D^{20}$: +46.75° (in Substanz), n_D^{20} 1.4731, Ketongehalt 95% (Hydroxylaminmethode).



Semicarbazon: Schmp. 184°.

Ozonisation von (–)-cis-Pinocarvylacetat (10d) zu (+)-cis-3-Acetoxy-nopinon (9d): 38.8 g (0.2 Mol) **10d** ($[\alpha]_D^{20}$: –64°) wurden wie vorstehend ozonisiert und aus dem Reaktionsprodukt 17.4 g (45%) **9d** destillativ abgetrennt: Schmp. 51°, Sdp.₁₁ 137–138°, $[\alpha]_D^{20}$: +130° (Benzol, $c = 10$), Ketongehalt 100% (Hydroxylaminmethode).



Semicarbazon: Schmp. 164°.

Grignardierung von trans-3-Acetoxy-nopinon (9c) mit Methylmagnesiumjodid: Zu einer Lösung von 29.4 g (0.15 Mol) **9c** in 150 ccm absol. Äther wurden innerhalb von 2 Stdn. unter Rühren und Eiskühlung 0.45 Mol *Methylmagnesiumjodid* (aus 11 g Mg und 64 g CH₃J) in 150 ccm Äther gegeben und anschließend 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die überschüss. Grignard-Verbindung durch Zugabe von Eis zerstört und das ausgefallene Magnesiumhydroxid mit konz. Ammoniumchloridlösung gelöst. Die organische Schicht wurde abgetrennt und die wäßr. Phase zweimal mit Äther extrahiert. Beim Einengen des Äthers auf etwa 50 ccm fielen Kristalle aus, die abfiltriert wurden und sich als *trans-Pinandiol-(2^c.3^t) (2)* erwiesen.

trans-Pinandiol-(2^c.3^t) (2): Zur vollständigen Esterhydrolyse des Grignardierungsproduktes von 9c wurde der Ätherrückstand mit 100 ccm n methanol. Kalilauge 12 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen und nach der üblichen Aufarbeitung 8 g öligcr Kristallbrei erhalten. Man vermischte ihn mit 5 ccm Essigester, fügte dann 70 ccm Hexan zu und kristallisierte das ausgefallene Diol aus Essigester um. Gesamtausb. 5.8 g (23%), Schmp. 150°, $[\alpha]_D^{20}$: -39° (Methanol, $c = 5$).

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.2) Ber. C 70.52 H 10.66 Gef. C 70.23 H 10.65

Mono-*p*-nitro-benzoat: Schmp. 127°

Grignardierung von *cis*-3-Acetoxy-nopinon (9d): 29.4 g (0.15 Mol) 9d vom Schmp. 51° wurden, wie für 9c beschrieben, grignardiert und das Reaktionsprodukt analog aufgearbeitet. Ausb. 20.5 g viskoses Öl.

trans-Pinandiol-(2^c.3^c) (1): Das rohe Grignardierungsprodukt von 9d (20 g) wurde mit 100 ccm 1.2*n* methanol. Kalilauge durch 24stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. verseift und nach der üblichen Aufarbeitung destilliert. Ausb. 10.4 g (41%) dickflüssiges Öl, nach Reinigung über das Mono-*p*-nitro-benzoat Sdp.₁₁ 135-137°, $[\alpha]_D^{20}$: +10.4° (Benzol, $c = 10$).

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.2) Ber. C 70.52 H 10.66 Gef. C 70.20 H 10.44

Mono-*p*-nitro-benzoat: Schmp. 123°.

Mono-2,4-dinitro-benzoat: Schmp. 124°.

Oxydationsgeschwindigkeit der stereoisomeren Pinandiole 1 und 2 mit Bleitetraacetat: Bei der nach Criegee bei Raumtemp. durchgeführten Oxydation wurde eine vergleichbare Probe von Pinandiol 1 (Hydroxyle *cis*-ständig) in 1 Stde. quantitativ umgesetzt, während nach dieser Zeit von Diol 2 (Hydroxyle *trans*-ständig) noch 89% vorhanden waren.

Reduktion des Monotosylates von *trans*-Pinandiol-(2^c.3^c) (1) mit $LiAlH_4$: Zu einer Lösung von 8.0 g (25 mMol) des Tosylates von 1 in 30 ccm Tetrahydrofuran wurden unter Eiskühlung langsam 3.8 g $LiAlH_4$ gegeben und 10 Stdn. unter Rückfluß und Röhren gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das rohe Destillat säulenchromatographisch über Aluminiumoxid (Benzol/Essigester 9 : 1) getrennt und 0.8 g *trans*-Pinanol-(2) (8) vom Schmp. 59° erhalten, das mit einem authent. Präparat³⁾ identisch war (Misch-Schmp., IR-Spektrum, Gaschromatogramm).

Reduktion des Monotosylates von *trans*-Pinandiol-(2^c.3^t) (2) mit $LiAlH_4$: Die wie vorstehend, jedoch in äther. Lösung durchgeführte Reduktion lieferte ein Gemisch mehrerer Komponenten, aus dem durch Säulenchromatographie *cis*-Pinocarveol (10b) (5%) abgetrennt werden konnte. Schmp. ca. 50° (gleiches IR-Spektrum wie ein Vergleichspräparat⁷⁾).

2-Hydroxy-pinocamphon (5)

a) Durch Oxydation von (+)-*trans*-Pinandiol-(2^c.3^c) (1): Eine Lösung von 3.4 g (0.02 Mol) 1 in 30 g 90proz. Aceton wurde innerhalb 8 Stdn. portionsweise mit 8 g pulverisiertem Kaliumpermanganat bei 0° unter Röhren versetzt und nach üblicher Aufarbeitung das rohe Oxydationsprodukt destilliert und säulenchromatographisch getrennt. Erhalten wurden 0.35 g (10%) 5, n_D^{20} 1.4860, $[\alpha]_D^{20}$: linksdrehend.

Semicarbazon: Schmp. 162°.

b) Durch Oxydation von (-)-*trans*-Pinandiol-(2^c.3^t) (2): Die wie beim Pinandiol 1, jedoch bei Raumtemp. durchgeführte Oxydation von 3.4 g 2 lieferte 1.0 g 5 (29%). Erstarrungspunkt ca. +14°, $[\alpha]_D^{20}$: +74° (in Substanz), n_D^{20} 1.4862.

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.07 H 9.81

Semicarbazon: Schmp. 164°.

IR-Spektroskopisch stimmen die aus **1** und **2** erhaltenen Hydroxyketone völlig überein. Da aber **1** genetisch zur (–)-Pinenreihe und **2** zur (+)-Pinenreihe gehört, sind die Drehungsrichtungen entgegengesetzt.

Dehydratisierung der diastereomeren Pinandiole 1 und 2: 2 g **1** wurden 15 Stdn. mit 50 ccm 10proz. Schwefelsäure geschüttelt und danach mit Äther 1 g Pinol (**14**) extrahiert, dessen Identität gaschromatographisch bewiesen wurde.

Dibromid: Schmp. 94°.

Die gleiche Reaktion führte bei **2** in etwa 30proz. Ausb. zu 2,6-Dihydroxy-fenchan (**13**) vom Schmp. 194–195°²⁾ (Misch-Schmp. mit authent. Präparat zeigte keine Depression).

[289/68]