

Hans Brockmann jr. und Dieter Müller-Enoch

Substituierte Bernsteinsäuren, III<sup>1)</sup>

## Die absolute Konfiguration der 2-Methyl-3-äthyl-bernsteinsäuren<sup>2)</sup>

Aus dem Institut der Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH, D-3301 Stöckheim, und dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

(Eingegangen am 7. Juli 1971)

Optisch aktive *threo*- und *erythro*-2-Methyl-3-äthyl-bernsteinsäure ( $-2\mathbf{a}$  und  $-3\mathbf{a}$ ) werden über die Diole  $\mathbf{8a}$  bzw.  $\mathbf{9a}$  zu  $(-)$ -2.3S-Dimethyl-pentan ( $\mathbf{10}$ ) reduziert. Die Bis-*p*-bromphenacyl-ester von  $+2\mathbf{a}$ ,  $-2\mathbf{a}$ ,  $+3\mathbf{a}$  und  $-3\mathbf{a}$  werden beschrieben.

Substituted Succinic Acids, III<sup>1)</sup>

The Absolute Configuration of the 2-Methyl-3-ethylsuccinic Acids<sup>2)</sup>

Optically active *threo*- and *erythro*-2-methyl-3-ethylsuccinic acid ( $-2\mathbf{a}$  and  $-3\mathbf{a}$ ) are reduced to  $(-)$ -2.3S-dimethylpentane ( $\mathbf{10}$ ) via the diols  $\mathbf{8a}$  and  $\mathbf{9a}$ . The bis-*p*-bromophenacyl esters of  $+2\mathbf{a}$ ,  $-2\mathbf{a}$ ,  $+3\mathbf{a}$  and  $-3\mathbf{a}$  are described.

Aus den Chlorophyllen a und b<sup>3)</sup>, Bacteriochlorophyll a<sup>4,5)</sup>,  $(-)$ -Stercobilin IX $\alpha$ <sup>6,7)</sup> und indirekt auch aus Phycocyanobilin<sup>8)</sup> lassen sich durch Chromsäure-Oxydation optisch aktive 2-Methyl-3-äthyl-succinimide ( $\mathbf{1}$ ) gewinnen, die man zu den entsprechenden Bernsteinsäuren hydrolysieren und in wohlkristallisierte Bis-*p*-bromphenacyl-ester überführen kann<sup>4,5)</sup>. Zum direkten Vergleich mit den Abbauprodukten von Tetrapyrrolfarbstoffen haben wir die optisch aktiven *threo*- und *erythro*-2-Methyl-3-äthyl-bernsteinsäuren ( $\mathbf{2a}$  und  $\mathbf{3a}$ ) nach Literaturvorschriften<sup>9-11)</sup> synthetisiert und aus ihnen die Bis-*p*-bromphenacyl-ester  $\mathbf{2b}$  und  $\mathbf{3b}$  hergestellt.

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: H. Brockmann jr. und G. Knobloch, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 267.

<sup>2)</sup> Vorläufige Mitteil.: H. Brockmann jr. und D. Müller-Enoch, Angew. Chem. **80**, 562 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 543 (1968).

<sup>3)</sup> D. Müller-Enoch, Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig 1971.

<sup>4)</sup> J. H. Golden, R. P. Linstead und G. H. Whitham, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1725.

<sup>5)</sup> H. Brockmann jr. und I. Kleber, Angew. Chem. **81**, 626 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 610 (1969).

<sup>6)</sup> C. H. Gray, G. A. Lemmon und D. C. Nicholson, J. chem. Soc. [London] C **1967**, 178.

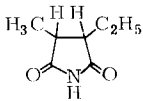
<sup>7)</sup> H. Brockmann jr., G. Knobloch, H. Plieninger, K. Ehl, J. Ruppert, A. Moscowitz und C. J. Watson, Proc. nat. Acad. Sci. USA, im Druck.

<sup>8)</sup> G. Knobloch, Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig 1971.

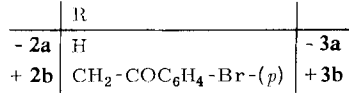
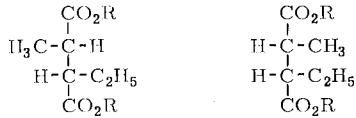
<sup>9)</sup> C. A. Bischoff und N. Mintz, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 647 (1890).

<sup>10)</sup> J. H. Golden und R. P. Linstead, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1732.

<sup>11)</sup> E. Berner und R. Leonardsen, Liebigs Ann. Chem. **538**, 1 (1939).



1



Überraschenderweise sind die *p*-Brom-phenacylester cottonogene, d.h. für Konfigurationskorrelationen besonders geeignete Derivate optisch aktiver Carbonsäuren, denn die aromatischen Chromophore werden trotz ihrer großen Entfernung von den Chiralitätszentren noch dissymmetrisch beeinflusst. So finden sich im CD-Spektrum von **2b** drei ausgeprägte Banden mit alternierenden Vorzeichen bei 263, 244 und 225 nm. Wegen der weitgehenden intramolekularen Kompensation ist im CD-Spektrum der *erythro*-Verbindung **3b** allerdings nur noch der Cottoneneffekt größter Intensität bei 262 nm eindeutig bestimmbar.

Kennt man die absolute Konfiguration der Säuren **2a** und **3a**, so lassen sich direkt auch die Konfigurationen von Chlorophyll- und Gallenfarbstoffen ableiten. Es war daher ein weiteres Ziel dieser Arbeit, die absolute Konfiguration von **2a** und **3a** auf chemischem Wege zu beweisen.

Aus dem Verlauf von Umlagerungsreaktionen, insbesondere im Vergleich mit solchen von symmetrisch substituierten 2.3-Dialkyl-bernsteinsäuren, deren relative Konfiguration durch Trennung der niedrigschmelzenden Isomeren in Enantiomere<sup>11-13</sup> bewiesen war, wurde bereits früher abgeleitet, daß die niedrigschmelzende 2-Methyl-3-äthyl-bernsteinsäure *threo*- (**2a**), die hochschmelzende *erythro*-konfiguriert (**3a**) ist<sup>10</sup>. Eindeutig bestätigen ließ sich diese Annahme durch NMR-spektroskopische Untersuchungen an konformativ fixierten, cyclischen Derivaten von **2a** und **3a**, z.B. an **6** und **7**<sup>14</sup>. Zur Aufklärung der absoluten Konfiguration genügt es daher, eines der beiden Chiralitätszentren von **2a** und **3a** mit einer Verbindung bekannter Chiralität zu korrelieren.

*Berner* und *Leonardsen*<sup>11</sup>, denen erstmals die Racematspaltung von **2a** und **3a** über die Strychnin-Salze gelang, führen für die relative Konfiguration beider Säuren ein weiteres interessantes Argument an. Sie vergleichen nämlich die molaren optischen Drehwerte der Anhydride **4**–**7** in der Erwartung, daß der Betrag für **6** angenähert so groß ist wie die Summe der halben molaren Drehwerte von **4** und **5**; der Drehwert von **7** sollte dagegen etwa der Differenz entsprechen. Die experimentell ermittelten Werte stimmen mit dieser Erwartung überraschend gut überein.

Inzwischen bewiesene Voraussetzung für diese Überlegung ist allerdings, worauf die Autoren<sup>11</sup> nicht besonders hinweisen, daß die die Ebene des polarisierten Lichtes gleichsinnig drehenden Anhydride **4** und **5** auch gleicher Chiralität sind.

*McCasland* und *Proskow*<sup>15</sup> sowie *Carnmalm*<sup>16</sup> konnten unabhängig voneinander auf theoretischem und chemischem Wege 2*R*.3*R*-Konfiguration für (+)-2.3-Dimethyl-bernstein-

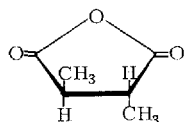
<sup>12</sup> A. Werner und M. Basyrin, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 3229 (1913).

<sup>13</sup> H. Wren und J. W. E. Haller, J. chem. Soc. [London] **1937**, 230.

<sup>14</sup> H. Brockmann jr., Habilitationsschrift, Techn. Univ. Braunschweig 1969.

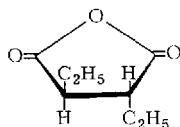
<sup>15</sup> G. E. McCasland und S. Proskow, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5646 (1956).

<sup>16</sup> B. Carnmalm, Chem. and Ind. **1956**, 1093.



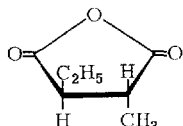
$$+4$$

$$[\Phi]_D = +108.2^\circ$$



$$+5$$

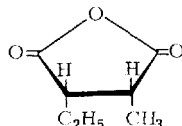
$$|\Phi|_D = +74.2^\circ$$



$$+6$$

$$[\Phi]_D: \text{Ber.} +91.2^\circ$$

$$\text{Gef.} +88.0^\circ$$



$$+7$$

$$[\Phi]_D: \text{Ber.} +17.0^\circ$$

$$\text{Gef.} +16.8^\circ$$

säure und deren rechtsdrehendes Anhydrid **+4** ableiten. Daß auch (+)-2,3-Diäthyl-bernsteinsäure und damit **+5** 2*R*,3*R*-konfiguriert ist, geht aus Untersuchungen von *Nagarajan* et al.<sup>17)</sup> sowie von *Hill* und *Barcza*<sup>18)</sup> hervor.

Die Kenntnis der Chiralität von **+4** und **+5** erlaubte es uns, mit großer Sicherheit auch 2*R*,3*R*-Konfiguration für **+6** bzw. **+2a** abzuleiten<sup>19)</sup>, ein Ergebnis zu dem auch *Fredga* und *Terenius*<sup>20)</sup> durch Quasiracemat-Studien gelangten. Für **+7** und damit die Säure **-3a** kann man, wenn man Inkrementberechnungen vertraut, 2*R*,3*S*-Konfiguration vermuten.

Zum chemischen Beweis der Konfiguration von **2a** und **3a** haben wir uns einer bereits von *Freudenberg*<sup>21)</sup> angewandten Reaktionsfolge bedient, nämlich der totalen Reduktion zum Kohlenwasserstoff. Unter Verlust jeweils eines Chiralitätszentrums (C-2) sollte dabei aus beiden Säuren 2,3-Dimethyl-pentan (**10**) entstehen, dessen absolute Konfiguration durch chemische Korrelation mit der des 2-Methyl-butanol<sup>22)</sup> und der des Camphers<sup>21)</sup> bewiesen ist.

2-Methyl-butanol-(1) gilt als Referenzsubstanz für optisch aktive Verbindungen mit einem asymmetrischen tertiären Kohlenstoffatom<sup>23, 24)</sup>, seine sterische Beziehung zum Glycerinaldehyd konnte auf chemischem Wege eindeutig festgelegt werden<sup>24, 25)</sup>. Die absolute Konfiguration des Camphers ist darüber hinaus röntgenographisch gesichert<sup>26, 27)</sup>.

Die bei der Racematspaltung<sup>11)</sup> von **2a** und **3a** in optisch reiner Form erhaltenen rechtsdrehenden Enantiomeren **+2a** und **+3a** haben wir für die Darstellung von

<sup>17)</sup> *K. Nagarajan, Ch. Weissmann, H. Schmid und P. Karrer, Helv. chim. Acta* **46**, 1212 (1963).

<sup>18)</sup> *R. K. Hill und S. Barcza, Tetrahedron [London]* **22**, 2889 (1966).

<sup>19)</sup> *H. Brockmann jr., Angew. Chem.* **80**, 234 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 222 (1968).

<sup>20)</sup> *A. Fredga und L. Terenius, Acta chem. scand.* **18**, 2081 (1964).

<sup>21)</sup> *K. Freudenberg und W. Lwowski, Liebigs Ann. Chem.* **587**, 213 (1954).

<sup>22)</sup> *K. Freudenberg und W. Lwowski, Liebigs Ann. Chem.* **594**, 76 (1955).

<sup>23)</sup> *L. Crombie und S. H. Harper, J. chem. Soc. [London]* **1950**, 2685.

<sup>24)</sup> *J. A. Mills und W. Klyne, in W. Klyne, Progress in Stereochemistry, Bd. 1, S. 177, Butterworth, London 1954.*

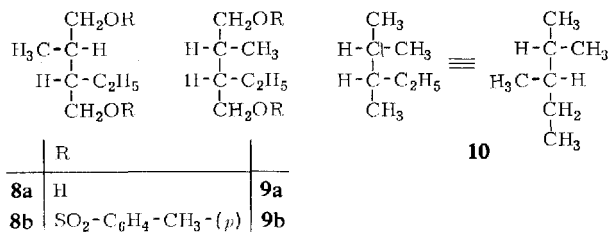
<sup>25)</sup> *K. Freudenberg, Mh. Chem.* **85**, 537 (1954).

<sup>26)</sup> *M. G. Northolt und J. H. Palm, Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **85**, 143 (1966).

<sup>27)</sup> *F. H. Allen und R. Rogers, Chem. Commun.* **1966**, 837.

–**2b**, –**3b** und einiger anderer Derivate sowie für spektroskopische Untersuchungen verwendet. Zu den im folgenden beschriebenen Umsetzungen dienten jeweils die linksdrehenden Enantiomeren (–**2a** und –**3a**) geringerer optischer Reinheit.

Reduktion von –**2a** und –**3a** mit Lithiumalanat in Äther liefert die öligen Diole **8a** und **9a**, die sich mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin zu den Ditosylaten **8b** und **9b** verestern lassen. Für die erneute Umsetzung von **8b** und **9b** mit Lithiumalanat galt es zu beachten, daß der zu erwartende Kohlenwasserstoff **10** leicht flüchtig ist (Sdp. 89°). Wir führten deshalb die Reduktion in Di-*n*-butyläther (Sdp. 141°) durch und konnten so das entstandene **10** destillativ gut abtrennen. **10** läßt sich durch sein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und besonders durch sein Massenspektrum charakterisieren und eindeutig identifizieren, denn dieses unterscheidet sich von den Massenspektren aller acht anderen Heptane dadurch, daß das (M – 44)-Fragment das Ion (M – 43)<sup>+</sup> an Intensität übertrifft<sup>28)</sup>.



Sowohl aus –**2a** als auch aus –**3a** erhielten wir linksdrehendes (–)-2.3*S*-Dimethyl-pentan (**10**), dessen spezifische Drehung sich je nach der optischen Reinheit der eingesetzten Säuren zu  $[\alpha]_D^{20}$ : –10.8°,  $[\alpha]_D^{20}$ : –11.3° bzw.  $[\alpha]_D^{20}$ : –11.5° errechnete. *Freudenberg*<sup>21)</sup> gibt für die aus (–)-2*S*-Isopropyl-bernsteinsäure dargestellte gleiche Verbindung einen Drehwert von  $[\alpha]_D^{20}$ : –11.4° an.

Die bereits indirekt abgeleiteten bzw. vermuteten absoluten Konfigurationen von –**2a** (2*S*,3*S*) und –**3a** (2*R*,3*S*) konnten somit bewiesen werden. Über Vergleiche von –**2a** und –**3a** mit Abbauprodukten natürlicher Tetrapyrrolverbindungen, die zur Konfigurationsbestimmung der Naturstoffe führte, soll an anderer Stelle berichtet werden.

Daß diese Ergebnisse außerdem die eindeutige Konfigurationsaufklärung an C-24 eines Sterins aus *Momordica charantia* L. ermöglichten<sup>29)</sup>, sei abschließend erwähnt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

<sup>28)</sup> Catalog of Mass Spectral Data, American Petroleum Institute, Research Projekt 44, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa; Spektren Nr. 14–22.

<sup>29)</sup> *W. Sucrow, B. Schubert, W. Richter und M. Slopianka*, Chem. Ber. **104**, 3689 (1971). Vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung in Hamburg, April 1971, und beim GDCh-Overtsverband Braunschweig, Juni 1971.

## Beschreibung der Versuche

Die *Schmelzpunkte* sind korrigiert und wurden auf einem Hilbok-Heiztischmikroskop der Fa. Gerhardt bestimmt. — Zur Messung der *optischen Drehungen* diente ein Perkin-Elmer Polarimeter 141. — Die *IR-Spektren* wurden mit einem Perkin-Elmer Spektralphotometer IR 521, die *NMR-Spektren* mit Varian Kernresonanzspektrometern A-60 und HA-100 aufgenommen. — Die *Massenspektren* wurden mit einem MS-9 Gerät der AEI, Manchester, die *CD-Spektren* mit einem Dichrograph II der Fa. Roussel-Jouan, Paris, gemessen. — Zur *Dünnschichtchromatographie* dienten Folien mit Kieselgel (Merck), zur präparativen *Schichtchromatographie* Kieselgel H (Merck). — Die *Elementaranalysen* wurden von I. Beetz, Kronach/Obfr. ausgeführt.

(+)-2*R*-Methyl-3*R*-äthyl-bernsteinsäure (+2a) wurde nach l. c.<sup>11)</sup> hergestellt. Schmp. 81°.

$$\frac{\lambda}{[\alpha]} \begin{array}{ccccc} 589 & 578 & 546 & 436 & 365 \text{ nm} \\ +26.2 & +27.4 & +31 & +54 & +88^\circ \end{array} \quad (c = 2.5 \text{ in Wasser})$$

(-)-2*R*-Methyl-3*R*-äthyl-bernsteinsäure-bis-[*p*-brom-phenacyl-ester] (-2b): Eine Lösung von 200 mg +2a in 10 ccm Wasser wurde mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert, mit 700 mg *p*-Bromphenacylbromid in 10 ccm Äthanol versetzt und 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten der Reaktionsmischung ausfallenden Nadeln (380 mg) wurden zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 115°.

$$\frac{\lambda}{[\alpha]} \begin{array}{ccccc} 589 & 578 & 546 & 436 & 365 \text{ nm} \\ -36.5 & -38.5 & -45 & -87 & -152^\circ \end{array} \quad (c = 1.3 \text{ in CHCl}_3)$$

IR (KBr): 1738, 1731 (Ester-CO), 1698, 1692 (Keto-CO), 1581/cm (Aromat).

NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ 7.66 (AB, 8, Aromat), 5.26 (s, 4, CH<sub>2</sub>), 3.00 (m, 2, CH), 1.86 (m, 2, Äthyl-CH<sub>2</sub>), 1.31 (d, 3, CH<sub>3</sub>), 1.00 ppm (t, 3, Äthyl-CH<sub>3</sub>).

CD-Spektrum in Methanol: λ([θ] · 10<sup>-3</sup>) = 287 (0), 263 (-20.6), 250 (0), 244 (+4.6), 235 (0), 225 nm (-2.3), c = 0.24 mg/ccm, l = 1 mm.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (554.3) Ber. C 49.84 H 4.00 Br 29.51 Gef. C 49.65 H 3.94 Br 29.39

(-)-2*S*-Methyl-3*S*-äthyl-bernsteinsäure (-2a): Aus den Mutterlaugen der Racematenspaltung von ±2a<sup>11)</sup> wurden zwei Fraktionen von -2a mit [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -4.7° (18% optische Reinheit) und [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -17.4° (68% optische Reinheit) gewonnen.

(+)-2*S*-Methyl-3*S*-äthyl-bernsteinsäure-bis-[*p*-brom-phenacyl-ester] (+2b): Wie -2b aus -2a (Fraktion 2). Schmp. 113–115° (nach viermaligem Umkristallisieren aus Äthanol).

$$\frac{\lambda}{[\alpha]} \begin{array}{ccccc} 589 & 578 & 546 & 436 & 365 \text{ nm} \\ +35 & +37 & +43 & +84 & +146^\circ \end{array} \quad (c = 1.25 \text{ in CHCl}_3)$$

CD-Spektrum in Methanol: λ([θ] · 10<sup>-3</sup>) = 285 (0), 263 (+18.6), 250 (0), 243 (-4.5), 233 (0), 224 nm (+2.2), c = 0.24 mg/ccm, l = 1 mm.

(-)-2*S*-Methyl-3*S*-äthyl-butandiol-(1.4) (8a): Einer gerührten und auf 0–5° gekühlten Suspension von 12 g Lithiumalanat in 240 ccm absol. Äther wurden 4.1 g -2a (68% opt. rein) in 40 ccm absol. Äther tropfenweise zugesetzt. Man rührte noch 4–5 Stdn. bei 20° und versetzte dann unter erneuter Eiskühlung mit 40 ccm Äthylacetat, um überschüssiges Lithiumalanat zu zerstören. Der dabei entstandene Niederschlag konnte durch Zugabe von 104 g Eis und 36 ccm konz. Schwefelsäure in Lösung gebracht werden. Nach Abtrennen der Ätherschicht wurde die wäbr. Phase dreimal mit Äther extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und eingedampft. Das erhaltene honigfarbene Öl (3.5 g) zeigte im DSC (Benzol/Äthylacetat

1 : 1, Jodkammer) neben **8a** noch zwei weitere Flecke mit größerem  $R_F$ -Wert. Zur Charakterisierung wurden daher 300 mg des Öls schichtchromatographisch getrennt und dabei 180 mg reines **8a** (Sdp. 223–225°) erhalten. Ausb. 62%.

$\lambda$	589	578	546	436 nm
$[\alpha]_D^{20}$	-13.1	-13.9	-15.5	-27.8°

( $c = 2.5$  in  $\text{CHCl}_3$ )

IR (Film): 3300/cm (OH). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 4.19$  (s, 2), 3.56 (m, 4), 1.2–1.9 (m, 4), 0.96 (d, 3), 0.93 ppm (t, 3).

Aus **-2a** (18% opt. rein) wurde **8a** mit  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-3.5^\circ$  erhalten.

(-)-2*S*-Methyl-3*S*-äthyl-butandiol-(1.4)-bis-*p*-toluolsulfonat (**8b**): 3.2 g rohes **8a** in 13 ccm absol. Pyridin wurden bei 0–5° portionsweise mit 10.8 g *p*-Toluolsulfchlorid versetzt und 1 Stde. bei 10° gerührt. Dann fügte man unter Eiskühlung 30 ccm Wasser hinzu, wobei sich **8b** zum Teil abschied, extrahierte mit Chloroform und erhielt nach Waschen mit verd. Salzsäure und Verdampfen des Lösungsmittels ein teilweise öliges Produkt (7 g),  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-3.2^\circ$  ( $c = 2.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Kristallisation einer Probe aus Äthanol lieferte Fraktionen mit unterschiedlichen optischen Drehungen,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-2.1$  bis  $-2.9^\circ$ , und verschiedenen Schmelzpunkten (56–60°), die sich IR- und NMR-spektroskopisch nicht unterschieden.

IR (KBr): 3030, 2920, 2870 (CH), 1600 (Aromat), 1360, 1178/cm ( $\text{SO}_2$ ). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  7.73 (d, 4), 7.32 (d, 4), 3.83 (m, 4), 2.43 (s, 6), 1.0–2.0 (m, 4), 0.78 (d, 3), 0.75 ppm (t, 3).

Aus **8a** ( $[\alpha]_D^{20}$ :  $-3.5^\circ$ ) wurde in 85proz. Ausb. **8b** vom Schmp. 62–64°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.9^\circ$  erhalten.

(-)-2,3*S*-Dimethyl-pentan (**10**): Zu einer eisgekühlten, kräftig gerührten Suspension von 3 g Lithiumalanat in 100 ccm absol. Di-n-butyläther wurden innerhalb von 20 Min. 6.8 g **8b** in 100 ccm absol. Di-n-butyläther gegeben. Wegen des hohen Dampfdruckes von **10** war die Apparatur mit einem durch flüss.  $\text{N}_2$  gekühlten Kühler versehen. Man rührte noch 2 Stdn. bei 20°, ließ mehrere Stdn. ruhig stehen, dekantierte vom abgesetzten Feststoff und destillierte die Lösung über eine Vigreux-Kolonne. Nur die erste, zwischen 35 und 65° übergehende Fraktion war optisch aktiv. Sie wurde zur Entfernung noch vorhandenen Dibutyläthers mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt, eine Stde. über Natrium auf 70° erwärmt und dann abdestilliert. Man erhielt so 500 mg (31% d. Th.) schwach nach Benzin riechendes **10**, Sdp. 87°.

$\lambda$	589	578	546	436	365
$[\alpha]_D^{20}$	-7.8	-8.0	-9.0	-14.5	-24°

( $c = 2.5$  in  $\text{CHCl}_3$ )

Massenspektrum:  $M^\oplus = 100$  (7%); charakteristische Fragmente:  $(M - 15)^\oplus = 7\%$ ,  $(M - 29)^\oplus = 33\%$ ,  $(M - 30)^\oplus = 26\%$ ,  $(M - 43)^\oplus = 64\%$ ,  $(M - 44)^\oplus = 100\%$ ,  $(M - 57)^\oplus = 67\%$ ,  $(M - 59)^\oplus = 84\%$ .

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  1.46 (m, 2, CH), 1.18 (m, 2, Äthyl- $\text{CH}_2$ ), 0.85 (d, 3,  $\text{CH}_3$ ), 0.82 (t, 3, Äthyl- $\text{CH}_3$ ), 0.79 ppm (d, 6,  $\text{CH}_3$ ). — NMR- und Massenspektrum von **10** stimmen mit denen einer authent. racem. Probe von **10** überein.

Aus **8b** ( $[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.9^\circ$ ) wurde entsprechend **10** mit  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-1.9^\circ$  erhalten.

(+)-2*S*-Methyl-3*R*-äthyl-bernsteinsäure (**+3a**) wurde nach l. c.<sup>11)</sup> hergestellt. Schmp. 180°.

$\lambda$	589	578	546	436	365 nm
$[\alpha]_D^{20}$	+5.6	+5.7	+6.4	+9.9	+12.1°
$[\alpha]_D^{20}$	+8.6	+8.7	+9.9	+15.4	+21°

( $c = 1.25$  in Wasser)  
( $c = 2.5$  in Äthanol)

(-)-2*S*-Methyl-3*R*-äthyl-bernsteinsäure-bis-[*p*-brom-phenacylester] (-3b): Aus +3a wie bei -2b beschrieben. Schmp. 128–129°.

$$\frac{\lambda}{[\alpha]} \begin{array}{ccccc} 589 & 578 & 546 & 436 & 365 \text{ nm} \\ -4.1 & -4.5 & -5.3 & -12.2 & -27.6^\circ \end{array} \quad (c = 1.25 \text{ in } \text{CHCl}_3)$$

IR (KBr): 1733 (Ester-CO), 1700 (Keto-CO), 1582/cm (Aromat).

NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ 7.68 (AB, 8, Aromat), 5.28 (s, 4, CH<sub>2</sub>), 2.90 (m, 2, CH), 1.77 (m, 2, Äthyl-CH<sub>2</sub>), 1.35 (d, 3, CH<sub>3</sub>), 1.01 ppm (t, 3, Äthyl-CH<sub>3</sub>).

CD-Spektrum in Methanol: λ([θ] · 10<sup>-3</sup>) = 285 (0), 260 nm (-3.6), c = 1.03 mg/cm, l = 1 mm.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (554.3) Ber. C 49.84 H 4.00 Br 29.51 Gef. C 49.93 H 3.92 Br 29.25

(-)-2*R*-Methyl-3*S*-äthyl-bernsteinsäure (-3a) wurde mit 76% optischer Reinheit ([α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -4.3°, c = 1.25 in Wasser) aus den Mutterlaugen der Racematspaltung von 3a gewonnen.

(+)-2*R*-Methyl-3*S*-äthyl-bernsteinsäure-bis-[*p*-brom-phenacylester] (+3b): Aus -3a wie bei -2b beschrieben. Schmp. 128–129° (dreimal aus Äthanol), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +3.7°, c = 1.25 in CHCl<sub>3</sub>.

(-)-2*R*-Methyl-3*S*-äthyl-butandiol-(1.4) (9a): In 56proz. Ausb. aus -3a wie bei 8a beschrieben.

$$\frac{\lambda}{[\alpha]} \begin{array}{ccccc} 589 & 578 & 546 & 436 \text{ nm} \\ -2.1 & -2.2 & -2.3 & -4.1^\circ \end{array} \quad (c = 1.25 \text{ in } \text{CHCl}_3)$$

IR (Film): 3300/cm (OH). — NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ 3.66 (s, 2), 3.54 (m, 4), 1.87 (m, 1), 1.48 (m, 1), 1.25 (m, 2), 0.93 (t, 3), 0.87 ppm (d, 3).

(-)-2*R*-Methyl-3*S*-äthyl-butandiol-(1.4)-bis-*p*-toluolsulfonat (9b): In 63proz. Ausb. aus 9a wie bei 8b beschrieben. Schmp. 86–87° (aus Äthanol).

$$\frac{\lambda}{[\alpha]} \begin{array}{ccccc} 589 & 578 & 546 & 436 & 365 \text{ nm} \\ -5.1 & -5.9 & -6.5 & -11.2 & -19^\circ \end{array} \quad (c = 1.25 \text{ in } \text{CHCl}_3)$$

IR (KBr): 3060, 2960, 2920, 2880 (CH), 1590 (Aromat), 1345, 1170/cm (SO<sub>2</sub>).

NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ 7.73 (d, 4), 7.31 (d, 4), 3.89 (m, 4), 2.44 (s, 6), 1.4–2.0 (m, 2), 1.25 (m, 2), 0.79 (d, 3), 0.76 ppm (t, 3).

Massenspektrum: M<sup>+</sup> = 440 (25%); charakteristische Fragmente: (M - 62)<sup>+</sup> = 8%, (M - 112)<sup>+</sup> = 16%, (M - 156)<sup>+</sup> = 8%, (M - 171)<sup>+</sup> = 98%, (M - 172)<sup>+</sup> = 100%.

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (440.6) Ber. C 57.25 H 6.41 S 14.55 Gef. C 57.33 H 6.55 S 14.77

(-)-2.3*S*-Dimethyl-pentan (10) aus 9b: Wie 10 aus 8b. Sdp. 87°.

$$\frac{\lambda}{[\alpha]} \begin{array}{ccccc} 589 & 578 & 546 & 436 & 365 \text{ nm} \\ -8.4 & -8.8 & -10.1 & -18.2 & -28^\circ \end{array} \quad (c = 2.5 \text{ in } \text{CHCl}_3)$$

NMR- und Massenspektrum stimmen mit den Spektren von 10 aus 8b überein.