

Wolfgang Kirmse und Hermann Arold

Stereochemie aliphatischer Carbonium-Ionen, 4¹⁾

Wasserstoff-Verschiebung im 2.6-Dimethyl-octyl-System

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)²⁾

(Eingegangen am 26. Februar 1971)

Die Solvolyse von 2.6-Dimethyl-octanol-(5)-tosylat (**6**) und die Desaminierung von 5-Amino-2.6-dimethyl-octan (**7**) — beide mit *S*-Konfiguration an C-6 — lieferte neben anderen Produkten (*R*)-2.6-Dimethyl-octanol-(6) (**8**) (Tetrahydrolinalool). Die Konfigurationserhaltung am Ausgangspunkt der 1,2-Wasserstoff-Verschiebung betrug in beiden Reaktionen ca. 60%. Ebenso führte die Desaminierung von (*S*)-2-Methyl-6-aminomethyl-octan (**14**) zu (*R*)-**8** (41% Konfigurationserhaltung). Mögliche Ursachen für das chirale Verhalten des umgelagerten Carbonium-Ions werden diskutiert.

Stereochemistry of Aliphatic Carbonium Ions, 4¹⁾

Hydride Shifts in the 2.6-Dimethyloctyl System

The solvolysis of 2,6-dimethyloctan-5-ol tosylate (**6**) and the deamination of 5-amino-2,6-dimethyloctane (**7**) — both of *S*-configuration at C-6 — afforded among other products (*R*)-2,6-dimethyloctan-6-ol (**8**) (tetrahydrolinalool). Both reactions proceeded with ca. 60% retention (40% racemization) at the migration origin of the 1,2 hydride shift. The deamination of (*S*)-6-(aminomethyl)-2-methyloctane (**14**) also produced (*R*)-**8** (41% retention). Various explanations of the chiral properties of the rearranged carbonium ion are discussed.

Unsere bisherigen Untersuchungen zur Stereochemie der 1,2-Wasserstoff-Verschiebung in Carbonium-Ionen ergaben für das 2-Cyclohexyl-butyl-System fast vollständige Racemisierung, für das 2-Phenyl-butyl-System 6% Inversion am Ausgangspunkt der Umlagerung^{1,3)}. Diese Resultate lassen vermuten, daß fehlende Nachbargruppenbeteiligung des Wasserstoffs bei Desaminierungsreaktionen zu einem weitgehenden Verlust der Chiralität führt. Mit dieser Vorstellung sind die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit jedoch nicht im Einklang.

Wir berichten über zwei Wasserstoff-Verschiebungen, die zu 2.6-Dimethyl-octanol-(6) (**8**) führen. **8** ist das Hydrierungsprodukt des Terpenalkohols Linalool (**4**). Mit Hilfe von drei unabhängigen Methoden wurde dem rechtsdrehenden Linalool die *S*-Konfiguration zugeordnet^{4,5)}. Da der Drehsinn bei der Hydrierung erhalten bleibt, kommt rechtsdrehendem **8** die *R*-Konfiguration zu⁶⁾.

¹⁾ 3. Mitteil.: W. Kirmse und W. Gruber, Chem. Ber. 104, 1795 (1971), vorstehend.

²⁾ Neue Anschrift: Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, 463 Bochum-Querenburg.

³⁾ 2. Mitteil.: W. Kirmse und W. Gruber, Chem. Ber. 104, 1789 (1971).

⁴⁾ R. H. Cornforth, J. W. Cornforth und V. Prelog, Liebigs Ann. Chem. 634, 197 (1960).

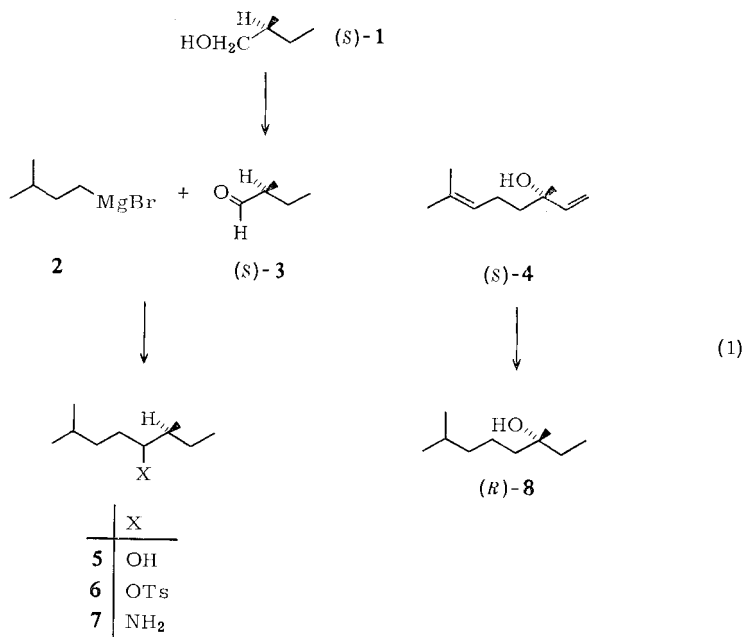
⁵⁾ G. Ohloff und E. Klein, Tetrahedron [London] 18, 37 (1962).

⁶⁾ P. E. Verkade, K. S. de Vries und B. M. Wepster, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 83, 367 (1964).

Solvolyse von 2.6-Dimethyl-octanol-(5)-tosylat (6)

(-)(*S*)-2-Methyl-butanol-(1) (optisch aktiver Gärungsamylalkohol, **1**) wurde zu (+)(*S*)-2-Methyl-butanal (**3**) oxydiert und **3** mit Isopentylmagnesiumbromid (**2**) zu 2.6-Dimethyl-octanol-(5) (**5**) umgesetzt. **5** bestand aus zwei Diastereomeren im Verhältnis 2 : 1 (ermittelt durch Gaschromatographie auf einer 50 m-Kapillarsäule). Die präparative Trennung und Zuordnung der Diastereomeren (*5R* : *6S*) und (*5S* : *6S*) war nicht möglich.

Da während der Oxydation des 2-Methyl-butanol-(1) und der Umwandlung **3**→**5** teilweise Racemisierung eintreten kann, wurde die enantiomere Reinheit von **5** durch Reduktion des Tosylats **6** mit Lithiumalanat zu 2.6-Dimethyl-octan⁷⁾, aus 2-Methyl-butanol-(1) unter Vermeidung racemisierungsverdächtigter Schritte dargestellt, zeigt $[\alpha]_D^{25}$: 10.3° (unverdünnt). Aus **3**, $[\alpha]_D^{25}$: 23.7° (unverdünnt), erhielten wir über **6** 2.6-Dimethyl-octan, $[\alpha]_D^{25}$: 7.24° (unverdünnt), optische Reinheit also 70%.



Die Solvolyse von **6** in Dioxan/Wasser (7 : 3) bei 70° unter Zusatz von Natriumacetat ergab Olefine (45%), **8** (27%, $[\alpha]_D^{25}$: 0.321°) und **5** (20%, $[\alpha]_D^{25}$: -2.1°) neben einigen weiteren, nicht identifizierten Komponenten. **5** und **8** wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert. Der Drehwert von **8** entspricht 59% Konfigurationserhaltung (41% Racemisierung) an C-6, wenn man die enantiomere Reinheit von **6** berücksichtigt und als maximale Drehung von **8** $[\alpha]_D^{25}$: 0.78 zugrunde legt. Dieses Ergebnis ist ein Minimalwert, da **8** unter den Solvolysebedingungen langsam racemisierte.

⁷⁾ F. Ciardelli und P. Pino, Gazz. chim. ital. **95**, 1201 (1966).

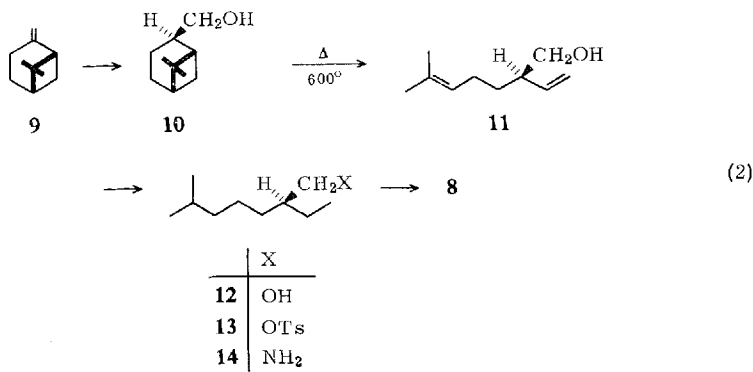
8, $[\alpha]_D^{25}$: -0.78° , wurde durch Hydrierung von Linalool (**4**), $[\alpha]_D^{25}$: -21.46° , erhalten⁸⁾. Dies ist der höchste für natürliches Linalool mitgeteilte Drehwert. Durch Pyrolyse von ($-$)-*cis*-Pinanol-(2) dargestelltes Linalool⁵⁾ zeigte $[\alpha]_D^{25}$: 21.62° . Die gute Übereinstimmung läßt hoffen, daß diese Daten dem maximalen Drehwert von **4** entsprechen.

Desaminierung von 5-Amino-2.6-dimethyl-octan (**7**)

7 wurde durch Umsetzung von **6** mit Natriumazid und anschließende Reduktion des 5-Azido-2.6-dimethyl-octans mit Lithiumalanat dargestellt. Das hierzu eingesetzte **6** gab bei der Reduktion 2.6-Dimethyl-octan, $[\alpha]_D^{25}$: 9.39° , optische Reinheit 91%. Die gleiche enantiomere Reinheit muß **7** an C-6 aufweisen, während an C-5 *R*- und *S*-Konfiguration in unbekanntem Verhältnis vorliegen. Desaminierung von **7** mit Natriumnitrit in perchlorsaurer Lösung (pH 3.5) ergab Olefine (58%), **8** (19%, $[\alpha]_D^{25}$: $+0.481^\circ$) und **5** (18%) neben 4% an weiteren, nicht identifizierten Komponenten. Der Drehwert von **8** entspricht 68% Konfigurationserhaltung (32% Racemisierung) an C-6.

Desaminierung von 2-Methyl-6-aminomethyl-octan (**14**)

Zur Darstellung von **14** wurde ($-$) β -Pinen (**9**) durch Hydroborierung in ($-$)-*cis*-Myrtanol (**10**) übergeführt⁹⁾. Die Vakuum-Pyrolyse von **10** bei ca. 600° lieferte als Hauptprodukt **11**. Nach katalytischer Hydrierung konnte 2-Methyl-6-hydroxymethyl-octan (**12**) durch Destillation über eine Drehbandkolonne rein abgetrennt werden (α_D^{25} : $+1.91^\circ$). Reduktion des Tosylats (**13**) mit Lithiumalanat ergab ein 2.6-Dimethyl-octan mit $[\alpha]_D^{25}$: $+7.71^\circ$. Damit ist die absolute Konfiguration von **12** als *S* und die optische Reinheit zu 75% festgelegt. Dies entspricht Konfiguration und Reinheit des eingesetzten β -Pinens ($[\alpha]_D^{25}$: -16.8° , maximaler Drehwert $[\alpha]_D^{25}$: -22.7°)¹⁰⁾. **13** wurde über das Azid in 2-Methyl-6-aminomethyl-octan (**14**) umgewandelt.



Die Desaminierung von **14** unter den bei **7** angewandten Bedingungen ergab Olefine (35%), **8** (35%), **12** (15%) und weitere, nicht identifizierte Komponenten. Gaschromatographisch abgetrenntes **8** zeigte $[\alpha]_D^{25}$: $+0.237^\circ$. Dieser Drehwert entspricht 41% Konfigurationserhaltung (59% Racemisierung) am Chiralitätszentrum.

⁸⁾ Y. R. Naves, Helv. chim. Acta **30**, 278 (1947).

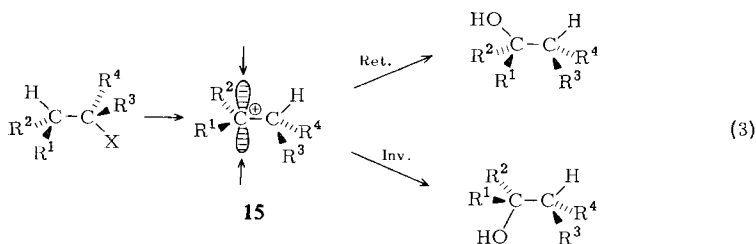
⁹⁾ G. Zweifel und H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. **86**, 393 (1964).

¹⁰⁾ D. V. Banthorpe und D. Whittaker, Chem. Reviews **66**, 643 (1966).

Diskussion der Ergebnisse

Im Gegensatz zu früher untersuchten Beispielen^{1,3)} verläuft im 2,6-Dimethyl-octyl-System die 1,2-Wasserstoff-Verschiebung mit deutlich überwiegender Retention am Ausgangspunkt der Umlagerung. Dabei ist es gleichgültig, ob der Wasserstoff von C-6 nach C-5 oder von C-6 nach C-10 wandert. Diese Übereinstimmung im stereochemischen Verhalten tertiärer Carbonium-Ionen, die auf verschiedenen Wegen durch Umlagerung entstehen, hatten wir auch im 2-Cyclohexyl-butyl-System³⁾ und im 2-Phenyl-butyl-System¹⁾ beobachtet. Hierdurch wird ausgeschlossen, daß die stereochemische Information durch den Endpunkt der Umlagerung vermittelt werden könnte.

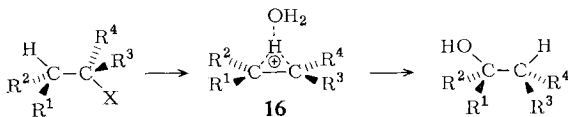
Setzt man, wie in Gl. (3), voraus, daß die 1,2-Wasserstoff-Verschiebung unter vorwiegender Inversion am Endpunkt der Umlagerung erfolgt¹¹⁾, so wird das umgelagerte Carbonium-Ion **15** erst durch Rotation um die zentrale C—C-Bindung achiral. Erfolgt der Lösungsmittelangriff rasch gegenüber der Rotation, so sind die zu Retention und Inversion führenden Angriffsrichtungen (Pfeile) nicht gleichwertig. Falls R³ und/oder R⁴ = Alkyl, wäre der Lösungsmittelangriff von der Seite des Wasserstoffs sterisch begünstigt.



Auf diese Weise läßt sich die überwiegende Konfigurationserhaltung am Ausgangspunkt der Umlagerung **6** bzw. **7**→**8** erklären. Für die Umlagerung **14**→**8** sagt die gleiche Hypothese jedoch weitgehende Racemisierung voraus, da nun R³ = R⁴ = H und eine sterische Begünstigung einer der beiden Angriffsrichtungen in Gl. (3) nicht mehr gegeben ist.

Die sehr ähnlichen stereochemischen Resultate bei der Wasserstoff-Verschiebung an sekundäre und primäre C-Atome widerlegen die in Gl. (3) skizzierte Hypothese.

Zur Erklärung der vorwiegenden Konfigurationserhaltung bei der Wasserstoff-Verschiebung von C-3 nach C-2 des 3-Cyclohexyl-butyl-Systems (Tosylatsolvolyse) haben *Cram* und *Tadanier*¹²⁾ eine wasserstoff-verbrückte Zwischenstufe **16** vorgeschlagen, die das Lösungsmittel auf der Seite der H-Brücke angreifen soll. Auch diese Deutung kann nicht allgemein gültig sein, da wir im völlig analogen Phenylbutyl-System Konfigurationsumkehr gefunden haben¹⁾.



¹¹⁾ 1. Mittteil.: *W. Kirmse, H. Arold und B. Kornrumpf*, Chem. Ber. **104**, 1783 (1971).

¹²⁾ *D. J. Cram und J. Tadanier*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2737 (1959).

Nach unseren Befunden hängt die Stereochemie am Ausgangspunkt einer 1,2-Wasserstoff-Verschiebung weit mehr von der Struktur des entstehenden Carbonium-Ions als von seiner Bildungsweise ab. Wir vermuten, daß im 2.6-Dimethyl-octyl-System eine hydrophobe intramolekulare Wechselwirkung der Alkylreste während der Umlagerung erhalten bleibt und dem entstehenden Carbonium-Ion vorübergehend Chiralität verleiht. Das Abflauen der Reaktion an der Oberfläche von Micellen¹³⁾ könnte zum gleichen Effekt führen. Versuche zur Prüfung dieser Arbeitshypothese sind im Gang.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

(+)-(S)-2-Methyl-butanal (**3**): *Badin* und *Pascu*¹⁴⁾ erhielten aus (-)-(S)-2-Methyl-butanol, $[\alpha]_D: -5.42^\circ$ (unverdünnt), durch *Chromsäure-Oxydation* **3**, $[\alpha]_D: +28.5^\circ$ (unverdünnt), und errechneten hieraus die Drehung von optisch reinem **3** zu $[\alpha]_D: +31.2^\circ$. Sie stellten aus **3**, $[\alpha]_D: +28.5^\circ$, ein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon, $[\alpha]_D: +30.3^\circ$ ($c = 4.89$ in Aceton) her, das durch Umkristallisieren auf $[\alpha]_D: +32.1^\circ$ ($c = 4.99$ in Aceton) gebracht werden konnte. *Lardicci* und *Rossi*¹⁵⁾ geben den Drehwert von **3** mit $[\alpha]_D: +32.53^\circ$ an. Wir fanden, daß man noch höhere Drehwerte erzielen kann, wenn die Oxydation bei maximal 70° unter schwachem Vakuum (140 Torr) ausgeführt wird. Das während der Reaktion überdestillierende Gemisch wurde von der wäßr. Phase getrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und über eine 40-cm-Füllkörperkolonne fraktioniert. Die bei $35-36^\circ/140$ Torr übergehende Fraktion zeigte $[\alpha]_D^{25}: +33.9^\circ$ (unverdünnt) und war noch mit 2% Methyläthylketon verunreinigt. Für reines **3** ergibt sich hieraus $[\alpha]_D^{25}: +34.5^\circ$. Dieses Präparat gab ein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon, $[\alpha]_D^{25}: +34.7^\circ$ ($c = 2.9$ in Aceton).

2.6-Dimethyl-octanol-(5) (**5**): Zu einer Grignard-Lösung aus 120 g (0.8 Mol) 1-Brom-3-methyl-butan, 19 g (0.8 g-Atom) Magnesium und 400 ccm Äther tropfte man unter Rühren und Kühlen mit Eis/Kochsalz-Mischung 54 g (0.64 Mol) (+)-(S)-2-Methyl-butanal (**3**) in 60 ccm Äther. Anschließend wurde 10 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, vorsichtig mit 100 g Eis und 100 ccm gesättigter Ammoniumchloridlösung zersetzt, die wäßr. Phase abgetrennt und noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge trocknete man über Natriumsulfat und destillierte nach Abdampfen des Äthers i. Vak. über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne. Ausb. 80 g (79%), Sdp.₁₄ $89-91^\circ$, $\alpha_D^{25}: -3.30^\circ$ (unverdünnt) (Diastereomeren-Gemisch!).

C₁₀H₂₂O (158.3) Ber. C 75.88 H 14.01 Gef. C 75.84 H 13.86

2.6-Dimethyl-octanol-(5)-p-toluolsulfonat (**6**): Zu 30 g (0.19 Mol) **5** in 200 ccm trockenem Pyridin gab man bei -5 bis -10° unter Rühren innerhalb einer Stde. 36 g (0.19 Mol) p-Toluolsulfoclorid, ließ auf Raumtemp. erwärmen und rührte weitere 10 Stdn. Man goß in eine Mischung von 600 g Eis und 500 ccm konz. Salzsäure, schüttelte dreimal mit je 150 ccm Äther aus, wusch die Ätherauszüge mit 10proz. Salzsäure und NaHCO₃-Lösung und trocknete über Natriumsulfat. Das nach Abziehen des Äthers erhaltene Rohprodukt wurde i. Hochvak. (>0.01 Torr) von geringen Mengen nicht umgesetzten Alkohols befreit. **6** war auch i. Hochvak. nicht unzersetzt destillierbar.

¹³⁾ R. A. Moss und D. W. Reger, J. Amer. chem. Soc. **91**, 7539 (1969).

¹⁴⁾ E. J. Badin und E. Pascu, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1352 (1945).

¹⁵⁾ L. Lardicci und R. Rossi, Atti Soc. Toscana Sci. natur Pisa, Proc. Verbaldi Mem. Ser. B **69**, 22 (1962), C. A. **63**, 9795 (1965).

Reduktion von 6: Umsetzung von **6** mit einem dreifachen Überschuß *Lithiumalanat* in Äther (25°, 12 Stdn.) ergab neben 2.6-Dimethyl-octan kleinere Mengen an Olefinen, die durch Ozonolyse oder präparative Gaschromatographie (Fraktometer F21, 12 m K-Säule (Polypropylenglykol), 130°, 320 ccm N₂/Min.) entfernt wurden. Das gereinigte 2.6-Dimethyl-octan zeigte $[\alpha]_D^{25}$: 9.39° (unverdünnt); 9.55° ($c = 12.4$ in n-Heptan) (optische Reinheit 91%).

Solvolyse von 6: 18 g (58 mMol) **6** (optische Reinheit 70%), 8.2 g (0.1 Mol) *Natriumacetat* und 800 ccm Dioxan/Wasser (7:3) wurden 100 Stdn. auf 70° erhitzt, sodann wurde mit 3 l Wasser verdünnt und dreimal ausgeäthert. Man wusch die Ätherauszüge zweimal mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und dampfte i. Vak. ein. Der Rückstand wurde gaschromatographisch untersucht: Fraktometer F6 (Perkin-Elmer), 50 m Kapillarsäule 1G3 (Polypropylenglykol), 110°, 1.2 ccm N₂/Min. Retentionszeiten: Olefine 5.0, 5.1, 5.9, 6.1 und 6.4 Min. (zusammen 45%), **8** 20.7 Min. (27%), **5** 26.8 und 27.7 Min. (Diastereomere, zusammen 20%). Die präparative Abtrennung von **5** und **8** erfolgte auf einer Säule 2 × 400 cm, 20% Siliconöl auf Sterchamol, 150°, 0.5 atü Helium (Umwälzanlage).

Zur Kontrolle der Beständigkeit wurde **8**, α_D^{25} : 0.36° (unverdünnt), 3 Tage unter Solvolysebedingungen gehalten und wie oben aufgearbeitet. Zurückgewonnenes **8** zeigte α_D^{25} : 0.328° (unverdünnt). Durch analytische Gaschromatographie war die Bildung von Olefinen nachzuweisen.

5-Amino-2.6-dimethyl-octan (7): 27 g (87 mMol) **6** (optische Reinheit 91%) in 450 ccm Dimethylsulfoxid wurden mit 11 g (0.17 Mol) *Natriumazid* in gesättigter wäbr. Lösung 20 Stdn. auf 80° erwärmt, in 3 l Wasser gegossen und dreimal mit je 200 ccm Äther ausgeschüttelt. Man wusch die Ätherauszüge mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und entfernte den Äther i. Vak. Ausb. 8.5 g rohes 5-Azido-2.6-dimethyl-octan.

12 g rohes *Azid* wurden langsam unter Rühren zu einer Suspension von 20 g *Lithiumalanat* in 150 ccm Äther getropft, anschließend wurde 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und vorsichtig mit Wasser versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr auftrat (zuviel Wasser bewirkt Emulsionsbildung). Der Niederschlag wurde abgesaugt, gründlich mit Äther gewaschen, die vereinigten Ätherlösungen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet, i. Vak. eingedampft und über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert (wegen starkem Schäumen zweckmäßig mit freier Flamme). Ausb. 6.5 g (48%) **7**, Sdp.₆ 78–80°, α_D^{25} : 19.2° (unverdünnt).

C₁₀H₂₃N (157.3) Ber. C 76.35 H 14.74 N 8.91 Gef. C 76.01 H 14.76 N 8.88

Bei einigen Ansätzen war das rohe Amin mit dem Alkohol **5** verunreinigt, der bei der Darstellung von **6** nur unvollständig entfernt worden war. In diesem Fall empfiehlt sich die Abtrennung desamins mit 10proz. Salzsäure.

Desaminierung von 7: Zu einer Lösung von 9.8 g (62 mMol) **7** in 2n HClO₄ vom pH 3.5 tropfte man bei 20° unter Rühren 6.1 g (88 mMol) *Natriumnitrit* in 50 ccm Wasser. Der pH-Wert wurde mit einer Glaselektrode kontrolliert und durch Zugabe von 2n HClO₄ zwischen 3.3 und 3.7 gehalten. Nach 20–25 Stdn. war die Gasentwicklung (1.5 l) beendet; man schüttelte dreimal mit je 50 ccm Äther aus, wusch die Ätherauszüge mit 1n HClO₄ und ges. NaHCO₃-Lösung, trocknete über Kaliumcarbonat und engte i. Vak. ein. Gaschromatographische Analyse wie bei der Solvolyse von **6**, präparative Abtrennung von **8** mit Fraktometer F21, 12 m K-Säule (Polypropylenglykol), 155°, 300 ccm N₂/Min. Das abgetrennte **8** enthielt weniger als 1% Verunreinigungen.

2-Methyl-6-hydroxymethyl-octan (6-Methyl-2-äthyl-heptanol-(1), 12): Eine Mischung von 20 g (0.13 Mol) (–) *cis-Myrnanol (10)*⁹⁾, α_D^{25} : –18.1° (unverdünnt), und 20 g Pyridin wurde unter Stickstoff bei 250°/1 Torr verdampft (1 Tropfen/10 Sek.) und durch ein mit Quarzringen gefülltes, auf 580–600° geheiztes, 30 cm langes Quarzrohr geleitet. Das Pyrolysat konden-

sierte in einem Liebigkühler und einer auf -25° gehaltenen Falle. Nach Beendigung der Pyrolyse wurde in 150 ccm Äther aufgenommen, das Pyridin mit $2n$ H_2SO_4 ausgeschüttelt, mit $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die gaschromatographische Analyse (Fraktometer F7, 2 m Säule mit 20% Polyäthylenglykol 20000 auf Kieselgur, 145° , 125 ccm Helium/Min.) zeigte ein Hauptprodukt (**11**) (50%) neben Olefinen, isomeren Alkoholen und etwas **10**.

Das Produktgemisch wurde in Essigester mit Adams-Katalysator bei Normaldruck und Raumtemperatur hydriert und i. Vak. über eine 1-m-Drehbandkolonne (Teflonband) fraktioniert. Ausb. 6 g **12**, Sdp.₁₁ 98° , α_D^{22} : 1.91° (unverdünnt).

$C_{10}H_{22}O$ (158.3) Ber. C 75.88 H 14.01 Gef. C 75.74 H 13.77

2-Methyl-6-aminomethyl-octan (**14**): **12** wurde nach der Vorschrift für **6** in das *Tosylat* **13** übergeführt. Die Reduktion von **13** mit *Lithiumalanat*, wie für **6** beschrieben, ergab *2.6-Dimethyl-octan*, $[\alpha]_D^{22}$: 7.71° . Die Umwandlung von **13** in **14** folgte der Vorschrift für **7**. Ausb. 77%, Sdp._{2,5} 68° , α_D^{22} : 1.11° (unverdünnt).

$C_{10}H_{23}N$ (157.3) Ber. C 76.35 H 14.74 N 8.91 Gef. C 76.29 H 14.61 N 9.08

Die *Desaminierung* von **14**, die Analyse der Reaktionsprodukte und die präparative Abtrennung von **8**, $[\alpha]_D^{22}$: 0.237° , wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei **7** durchgeführt.

[70/71]