

Stereochemie aliphatischer Carbonium-Ionen, 6<sup>1)</sup>

## Konfiguration der wandernden Gruppe bei der Desaminierung von 2,3-Dimethylpentylamin und 2,2,3-Trimethylpentylamin

Wolfgang Kirmse\*, Werner Gruber und Johannes Knist

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, D-4630 Bochum, Postfach 2148

Eingegangen am 8. Januar 1973

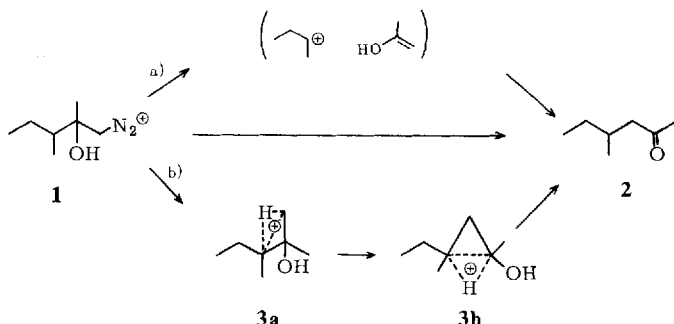
Die Desaminierung von (3*S*)-2,3-Dimethylpentylamin (**7**) lieferte neben isomeren Alkoholen 4-Methyl-2-hexanol (**16**) mit 87–88% Konfigurationserhaltung der wandernden *sec*-Butylgruppe. Im Gegensatz dazu verläuft die *sec*-Butylwanderung bei der Desaminierung von (*S*)-2,2,3-Trimethylpentylamin (**25**) zu 2,4-Dimethyl-2-hexanol (**27**) mit 98% Konfigurationserhaltung. Die geringere Retention bei **7** wird auf die konkurrierende Bildung von **16** über protonierte Cyclopropane zurückgeführt. Zum Vergleich untersuchten wir die Desaminierung von 1,1,2-Trimethylbutylamin (**23**) und fanden 3.5% 1,2-Wasserstoffverschiebung zwischen tertiären C-Atomen.

### Stereochemistry of Aliphatic Carbonium Ions, 6<sup>1)</sup>

#### Configuration of the Migrating Group in the Deamination of 2,3-Dimethylpentylamine and 2,2,3-Trimethylpentylamine

The deamination of (3*S*)-2,3-dimethylpentylamine (**7**) afforded, among isomeric alcohols, 4-methyl-2-hexanol (**16**) with 87–88% retention of configuration of the migrating *sec*-butyl group. In contrast, the *sec*-butyl migration in the deamination of (*S*)-2,2,3-trimethylpentylamine (**25**) proceeded with 98% retention of configuration to give 2,4-dimethyl-2-hexanol (**27**). The smaller amount of retention observed with **7** is attributed to competing reaction paths leading to **16** *via* protonated cyclopropanes. For comparison, we studied the deamination of 1,1,2-trimethylbutylamine (**23**) and found 3.5% of a 1,2-hydrogen shift between tertiary carbon atoms.

In der vorausgehenden Mitteilung<sup>1)</sup> befaßten wir uns mit der Umwandlung des 2-Hydroxy-2,3-dimethylpentan-1-diazonium-Ions (**1**) in 4-Methyl-2-hexanon (**2**). Wir



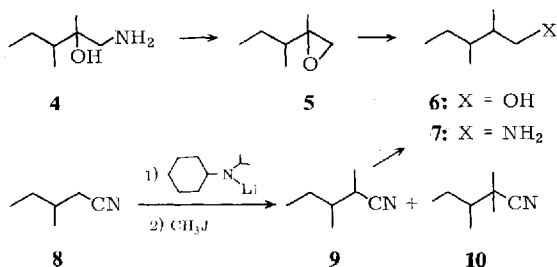
<sup>1)</sup> 5. Mitteil.: W. Kirmse und W. Gruber, Chem. Ber. 106, 1365 (1973), vorstehend.

fanden, daß die Konfiguration der wandernden *sec*-Butylgruppe nur teilweise erhalten bleibt. Als mögliche Erklärung diskutierten wir: a) die Fragmentierung von **1** in *sec*-Butyl-Kation und Aceton, deren Rekombination racemisches **2** liefern würde; b) das Auftreten protonierter Cyclopropanole **3**, das eine Inversion am chiralen C-Atom bewirken müßte.

Das Fehlen der nach a) erwarteten Nebenprodukte (2-Butanol und Aceton) und der Deuterium-Einbau in **2** bei der Desaminierung in D<sub>2</sub>O sprachen für Weg b). Um dieses Ergebnis zu sichern, untersuchten wir die Wanderung des *sec*-Butylrestes bei der Desaminierung von 2,3-Dimethyl- und 2,2,3-Trimethylpentylamin. Das Fehlen einer Hydroxylgruppe schließt hier die Fragmentierung nach a) (oder zumindest die Rekombination der Bruchstücke) aus. Wir finden jedoch erneut einen Zusammenhang zwischen dem Auftreten protonierter Cyclopropane und der teilweisen Racemisierung des wandernden Alkylrestes.

### Desaminierung von (3*S*)-2,3-Dimethylpentylamin (7)

Aus 1-Amino-2,3-dimethyl-2-pentanol (**4**) entsteht durch Umsetzung mit Nitroprussidnatrium in alkalischer Lösung 2-*sec*-Butyl-2-methyloxiran (**5**)<sup>1)</sup>. Durch Reduktion von **5** mit Lithiumalanat/Aluminiumchlorid wurde 2,3-Dimethyl-1-pentanol (**6**) erhalten und hieraus über das Tosylat und Azid 2,3-Dimethylpentylamin (**7**) dargestellt. Wegen der teilweise unbefriedigenden Ausbeuten auf diesem Syntheseweg wurde **7** auch aus (*S*)-3-Methylvaleronitril (**8**)<sup>2)</sup> gewonnen. Methylierung von **8** mit Lithium-*N*-cyclohexylisopropylamid und Methyljodid<sup>3)</sup> lieferte ein Gemisch von **8**, 2,3-Dimethylvaleronitril (**9**) und 2,2,3-Trimethylvaleronitril (**10**), das durch Destillation über eine Drehbandkolonne getrennt werden konnte. Die Reduktion von **9** mit Lithiumalanat ergab **7** als Diastereomerengemisch, jedoch mit *S*-Konfiguration an C-3.

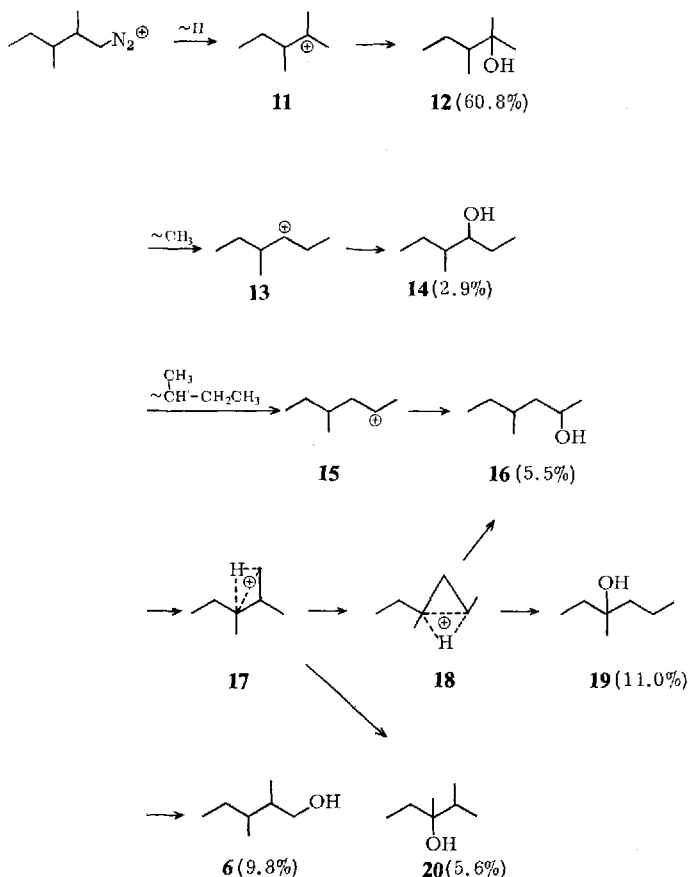


Die Desaminierung von **7** mit Natriumnitrit in wäßriger Perchlorsäure (pH 4.1 bis 4.5) lieferte neben ca. 20% Olefinen und 5 nicht identifizierten Produkten (zusammen 4.2%) die im Formelschema angegebenen Alkohole. Von diesen entsteht **6** durch „direkte Substitution“, 2,3-Dimethyl-2-pentanol (**12**) durch 1,2-Wasserstoffverschiebung, 4-Methyl-3-hexanol (**14**) durch Methylwanderung und 4-Methyl-2-hexanol

<sup>2)</sup> P. A. Levene, A. Rothen, R. E. Marker und M. Kuna, J. Biol. Chem. **115**, 253 (1936); W. O. Haag und E. I. Heiba, Tetrahedron Lett. **1965**, 3679.

<sup>3)</sup> M. W. Rathke und A. Lindert, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2318 (1971).

(16) durch *sec*-Butylwanderung. Weniger eindeutig ist die Bildung von 3-Methyl-3-hexanol (19) und 2,3-Dimethyl-3-pentanol (20), die im Formelschema über die protonierten Cyclopropane 17 und 18 formuliert ist. Alternativ könnte 19 durch eine 1,2-Wasserstoffverschiebung aus dem Kation 13 hervorgehen. Beispiele solcher Mehrfach-Umlagerungen sind bekannt, etwa die Bildung von 2-Methyl-2-butanol bei der Desaminierung von 3-Methylbutylamin<sup>4,5</sup>). Falls jedoch 14 und 19 aus 13 hervorgehen, muß man annehmen, daß die Methylgruppe etwa dreimal häufiger wandert als die *sec*-Butylgruppe. Dies widerspricht unseren Erfahrungen bei der Desaminierung von 4 und von 2,2,3-Trimethylpentylamin (s. u.).

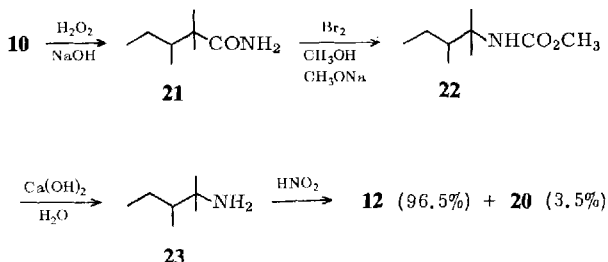


2,3-Dimethyl-3-pentanol (20) kann durch 1,3-Wasserstoffverschiebung über 17 oder durch erneute 1,2-H-Verschiebung aus 11 entstehen. H-Verschiebungen zwischen

<sup>4</sup>) M. S. Silver, J. Org. Chem. **28**, 1686 (1963).

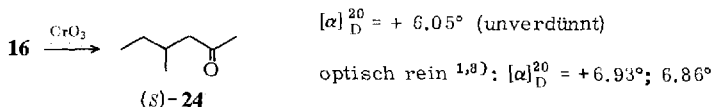
<sup>5</sup>) Y. G. Bundel, I. Y. Levina, I. R. Prokhorenko und E. A. Reutov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **188**, 348 (1969) [C. A. **72**, 11744 h (1970)].

tertiären C-Atomen verlaufen in supersauren Lösungsmitteln sehr leicht<sup>6)</sup>, sind jedoch unter Solvolysebedingungen noch nicht eindeutig nachgewiesen worden. Wir haben daher 1,1,2-Trimethylbutylamin (**23**) auf dem folgenden Weg dargestellt<sup>7)</sup>:



Die Desaminierung von **23** unter den bei **7** angewandten Bedingungen ergab 3,5% **20** neben **12** als Hauptprodukt. Die 1,2-Wasserstoff-Verschiebung des Kations **11** findet demnach auch in wäßriger Lösung in geringem Umfang statt, jedoch ist das Produktverhältnis **20/12** bei der Desaminierung von **23** deutlich kleiner als bei der Desaminierung von **7**. Die Bildung der Produkte **19** und **20** aus **7** kann zwar qualitativ durch eine Folge von 1,2-Verschiebungen erklärt werden; die Mengenverhältnisse machen jedoch die Beteiligung weiterer Reaktionswege wahrscheinlich.

In stereochemischer Hinsicht interessiert das Produkt der *sec*-Butylwanderung, 4-Methyl-2-hexanol (**16**). Da eine direkte Abtrennung nicht möglich war, wurde das Produktgemisch mit Chromsäure oxidiert. Die Ketone 4-Methyl-2-hexanon (**24**) (aus **16**) und 4-Methyl-3-hexanon (aus **14**) trennte man von den unveränderten tertiären Alkoholen durch Säulenchromatographie und voneinander durch präparative Gaschromatographie. Der Drehwert von **24** zeigt, daß die *sec*-Butylwanderung mit 87–88% Konfigurationserhaltung verläuft; ein vergleichbarer Wert wurde bei der Desaminierung von **4** erhalten<sup>1)</sup>.



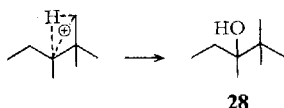
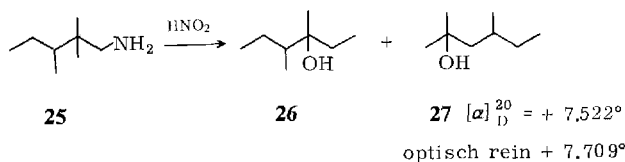
### Desaminierung von (*S*)-2,2,3-Trimethylpentylamin (**25**)

**25** wurde durch Reduktion von **10** mit Lithiumalanat erhalten und analog **7** bei pH 4,2 desaminiert. Neben Olefinen (31,4%) entstanden 2,4-Dimethyl-2-hexanol

<sup>6)</sup> G. A. Olah und J. Lukas, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4739 (1967); G. A. Olah, J. R. DeMember, A. Commeyras und J. L. Briden, ebenda **93**, 459 (1971); D. M. Brouwer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **87**, 210 (1968); M. Saunders, M. H. Jaffe und P. Vogel, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2558 (1971).

<sup>7)</sup> Versuche zur Darstellung von **23** aus 2,3-Dimethyl-2-pentanol durch Ritter-Reaktion<sup>7a)</sup> oder über das Nitrat und Azid<sup>7b)</sup> gaben Isomeren-Gemische. — <sup>7a)</sup> J. J. Ritter und J. Kalish, J. Am. Chem. Soc. **70**, 4048 (1948). — <sup>7b)</sup> P. Margaretha, S. Solar und O. E. Polansky, Angew. Chem. **83**, 410 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 412 (1971).

(27) (15.4%) durch *sec*-Butylwanderung und 3,4-Dimethyl-3-hexanol (26) (53.2%) durch Methylwanderung. Berücksichtigt man den statistischen Faktor 2 zugunsten der Methylgruppe, so wandert diese bei **25** 1.7 mal häufiger als die *sec*-Butylgruppe. Produkte, die auf eine 1,3-Wasserstoffverschiebung bzw. protonierte Cyclopropane als Zwischenstufen hinweisen, entstanden bei der Desaminierung von **25** nicht. Die Abwesenheit von 2,2,3-Trimethyl-3-pentanol (**28**) wurde mit Hilfe eines Vergleichspräparats bestätigt.



Die optische Reinheit von **27** wurde durch Vergleich mit einem Präparat bestimmt, das wir aus (*S*)-2-Methylbutylmagnesiumchlorid und Aceton erhielten. Die Konfiguration des wandernden *sec*-Butylrests bleibt demnach bei der Desaminierung von **25** zu 98% erhalten. Dies entspricht dem theoretischen Postulat vollständiger Konfigurationserhaltung<sup>8)</sup> und bestätigt, daß die bei **4** und **7** beobachtete teilweise Racemisierung auf konkurrierende Bildungsweisen der chiralen Reaktionsprodukte zurückgeht.

## Experimenteller Teil

2,3-Dimethyl-1-pentanol (**6**): Zu einer Suspension von 608 mg (16 mmol) Lithiumalanat in 15 ml Äther gab man 8.56 g (64 mmol) Aluminiumchlorid in 20 ml Äther und anschließend 5.8 g (64 mmol) 2-*sec*-Butyl-2-methyloxiran (**5**)<sup>1)</sup>. Man erhitzte 2 h unter Rückfluß, zersetzte mit gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung, trocknete die Ätherphase über Natriumsulfat und destillierte i. Vak. 4.65 g (80%) **6**, Sdp. 68–78°C/15 Torr. Ein reines Präparat wurde durch präparative Gaschromatographie (Fraktometer F21, 4,5-m-K-Säule = Polypropylenglykol auf Chromosorb A, 90°C, 220 ml N<sub>2</sub>/min) erhalten, Sdp. 85°C/50 Torr.

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O (116.2) Ber. C 72.35 H 13.88 Gef. C 72.73 H 14.16

### (*3S*)-2,3-Dimethylpentylamin (**7**)

a) 4.29 g (37 mmol) **6** in 20 ml Pyridin wurden unter Eiskühlung mit 7.1 g (37 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Man goß in eine Mischung von Eis und konz. Salzsäure, schüttelte mit Äther aus, wusch die Ätherphase mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, trocknete über Natriumsulfat und dampfte i. Vak. ein. Den Rückstand löste man in 100 ml Dimethylsulfoxid, erhitzte mit einer gesätt. wäbr. Lösung von 5.0 g (74 mmol) Natriumazid 2 h auf 100°C, goß in ca. 500 ml Wasser, schüttelte mit Äther aus, trocknete die Ätherphase über Natriumsulfat und reduzierte mit 5 g (0.15 mol) Lithiumalanat

<sup>8)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, S. 118, Verlag Chemie, Weinheim 1970.

12 h bei Raumtemp. Nach Zersetzen mit 5 ml Wasser und 5 ml 2 N NaOH wurde vom Aluminiumhydroxid-Niederschlag abgesaugt, über Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. 2.6 g (65%) **7**, Sdp. 70–71°C/55 Torr.

$C_7H_{17}N$  (115.2) Ber. C 72.97 H 14.87 N 12.16 Gef. C 72.53 H 14.95 N 11.59

b) 22.2 g (0.2 mol) **9** in 500 ml Tetrahydrofuran wurden mit 8 g (0.2 mol) Lithiumalanat 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man zersetzte mit 8 ml Wasser und 8 ml 2 N NaOH, saugte vom Hydroxid-Niederschlag ab und kochte diesen mehrmals mit Äther aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden eingeeengt, **7** als Hydrochlorid ausgefällt, mit Natronlauge freigesetzt, getrocknet und fraktioniert. Ausb. 15 g (65%), Sdp. 75°C/65 Torr,  $[\alpha]_D^{20} = -2.61^\circ$  (unverdünnt). — IR- und NMR-Spektrum stimmten überein mit denen des Präparats aus **6**.

(+)(S)-3-Methylvaleronitril (**8**): Zu einer Suspension von 15 g (0.3 mol) Natriumcyanid in 75 ml Dimethylsulfoxid tropfte man bei 80°C unter kräftigem Rühren innerhalb 10 min 32 g (0.3 mol) (+)(S)-1-Chlor-2-methylbutan<sup>9)</sup>,  $\alpha_D^{20} = +1.379^\circ$  (unverdünnt). Man erhitzte 20 min auf 140°C, gab nach dem Abkühlen 300 ml Wasser zu und schüttelte mit Äther aus. Die Ätherphase trocknete man über Natriumsulfat und destillierte i. Vak. 24 g (90%) **8**, Sdp. 79–80°C/60 Torr,  $[\alpha]_D^{20} = 7.56^\circ$ ,  $[\alpha]_{486}^{20} = 8.956^\circ$  (Lit.<sup>2)</sup>:  $[\alpha]_{548.1} = 7.98^\circ$ .

Methylierung von **8**: Unter Stickstoff tropfte man bei Raumtemp. 100 ml einer 20proz. Lösung von Butyllithium in Hexan (0.3 mol) zu 42.3 g (0.3 mol) N-Cyclohexylisopropylamin in 300 ml Tetrahydrofuran. Nach 2 h kühlte man auf –78°C, gab 29.1 g (0.3 mol) **8** zu, rührte 1 h bei –78°C und 2 h bei Raumtemp. Nun wurden 42.6 g (0.3 mol) Methyljodid zugetropft, über Nacht wurde bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach gaschromatographischer Analyse (Fraktometer F20, 25-m-Kapillarsäule 10 G 3 (Polypropylenglykol), 65°C, 2.0 ml N<sub>2</sub>/min) enthielt das Gemisch 29% **8**, 66% **9** und 5% **10**. Durch Destillation über eine 1-m-Drehbandkolonne (Teflonband) erhielt man 7.6 g (18%) **8**, 8.2 g (36%) eines Gemischs von **8** und **9** und 8.7 g (26%) reines 2,3-Dimethylvaleronitril (**9**), Sdp. 73°C/30 Torr,  $\alpha_D^{20} = -2.83^\circ$  (unverdünnt).

$C_7H_{13}N$  (111.2) Ber. C 75.61 H 11.79 N 12.60 Gef. C 75.88 H 11.51 N 12.69

Wurde die Methylierung wie oben, jedoch mit 2 Äquivv. Base und Methyljodid ausgeführt, so enthielt das Rohprodukt 6% **8**, 58% **9** und 36% **10**. Durch Destillation über eine 1-m-Drehbandkolonne erhielt man 10.8 g (20%) reines 2,2,3-Trimethylvaleronitril (**10**), Sdp. 80°C/30 Torr,  $\alpha_D^{20} = -22.67^\circ$  (unverdünnt). Durch erneute Methylierung der **9** enthaltenden Zwischenfraktionen ließ sich die Ausb. an **10** erhöhen.

$C_8H_{15}N$  (125.2) Ber. C 76.74 H 12.08 N 11.19 Gef. C 76.94 H 12.11 N 11.07

Desaminierung von **7**: 15 g (0.13 mol) **7** in 30 ml Wasser wurden mit 2 N HClO<sub>4</sub> auf pH 4.2 gebracht und 10.5 g (0.15 mol) Natriumnitrit in 15 ml Wasser langsam zugetropft. Der pH-Wert wurde mit einer Glaselektrode kontrolliert und durch Zugabe von 2 N HClO<sub>4</sub> zwischen 4.1 und 4.5 gehalten. Nach 12 h war die N<sub>2</sub>-Entwicklung beendet; man schüttelte mit Äther aus, trocknete über Natriumsulfat und destillierte den Äther größtenteils über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne ab. Die gaschromatographische Analyse (Fraktometer F20, 25-m-Kapillarsäule 10 G 3, Polypropylenglykol, 65°C, 2 ml N<sub>2</sub>/min) zeigte 2 Olefine (Ret.-Zeit 2.9 und 3.6 min), 2,3-Dimethyl-3-pentanol (**20**)<sup>10)</sup> (5.6%, 14.2 min), 2,3-Dimethyl-2-pentanol

<sup>9)</sup> H. C. Brown und C. Groot, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2563 (1942).

<sup>10)</sup> F. H. Norton und H. B. Hass, J. Am. Chem. Soc. **58**, 2147 (1936).

(**12**)<sup>10)</sup> (60.8%, 14.7 min), 3-Methyl-3-hexanol (**19**)<sup>11)</sup> (11.0%, 15.5 min), 4-Methyl-3-hexanol (**14**)<sup>1)</sup> (2.9%, 22.2 min), 4-Methyl-2-hexanol (**16**)<sup>1)</sup> (5.5%, 24.0 min) und 2,3-Dimethyl-1-pentanol (**6**) (9.8%, 51.6 min); ferner unbekannte Substanzen nach 27.2 min (0.5%), 28.5 min (0.9%), 42.6 min (1.1%), 71.2 min (1.1%) und 72.9 min (0.7%). **14** und **16** erschienen als Doppelpicks (Diastereomere).

Zur Bestimmung der enantiomeren Reinheit von **16** wurde die Ätherlösung des Produktgemischs mit 10 g Natriumdichromat in 50 ml Wasser und 7.5 ml konz. Schwefelsäure 2 h bei 25°C gerührt, die Ätherphase mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther größtentils über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde auf einer Säule 40 × 2.5 cm über 200 g Kieselgel 0.2–0.5 mm (Merck) mit Äther/Petroläther (Sdp. unter 40°C) (1:5) chromatographiert. Fraktionen von je 30 ml wurden eingengt (30-cm-Vigreux-Kolonne) und gaschromatographisch untersucht (Bedingungen wie oben; 4-Methyl-3-hexanon Ret.-Zeit 5.7 min, 4-Methyl-2-hexanon (**24**) 6.5 min). Fraktionen, in denen die Ketone angereichert waren, wurden durch präparative Gaschromatographie weiter aufgetrennt (Fraktometer F21, 4.5-m-K-Säule = 20% Polypropylenglykol auf Chromosorb A, 70°C, 220 ml N<sub>2</sub>/min). 4-Methyl-2-hexanon (**24**) wurde in mindestens 99proz. Reinheit erhalten und zeigte nach Kurzwegdestillation  $[\alpha]_D^{20} = +6.05^\circ$ . Als Verunreinigung (<1%) war 2,3-Dimethylpentanon vorhanden (durch Oxidation von **6** entstanden). (3S)-2,3-Dimethylpentanal,  $\alpha_D^{20} = -5.91^\circ$ , kann in dieser geringen Konzentration den Drehwert von **24** nur in der zweiten Dezimale beeinflussen. Durch Kontrollversuche wurde eine teilweise Racemisierung der Ketone während der Abtrennung ausgeschlossen.

(S)-2,2,3-Trimethylvaleramid (**21**): 6.5 g (50 mmol) **10**, 75 g 36proz. Wasserstoffperoxid, 15 ml 6 N NaOH und eine zur Homogenisierung ausreichende Menge Aceton (ca. 90 ml) wurden 20 h bei 50°C gerührt. Durch weitere Zugabe von Natronlauge während der ersten Stunden wurde der pH-Wert bei 13–14 gehalten. Nach Neutralisation mit 5proz. Schwefelsäure zerstörte man überschüss. Wasserstoffperoxid durch Zugabe von Mangandioxid, dampfte am Rotationsverdampfer zur Trockne ein und extrahierte den Rückstand mit Essigester. Das nach Abdampfen des Essigesters verbleibende Rohprodukt wurde zweimal aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 4.0 g (57%), Schmp. 100°C,  $[\alpha]_D^{20} = -19.56^\circ$  ( $c = 3.22$  in CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NO (143.2) Ber. C 67.09 H 11.96 N 9.78 Gef. C 67.00 H 11.93 N 9.82

(S)-1,1,2-Trimethylbutylcarbamidsäure-methylester (**22**): 1.8 g (12.5 mmol) **21** in 7 ml Methanol und 0.58 g (25 mmol) Natrium in 13 ml Methanol wurden gemischt und mit 2.0 g (12.5 mmol) Brom versetzt. Man erhitzte 30 min auf 70°C, neutralisierte mit Eisessig, destillierte das Methanol ab, nahm in 30 ml Chloroform auf, wusch 3mal mit je 10 ml Wasser, trocknete über Natriumsulfat, entfernte das Chloroform i. Vak. und destillierte bei 150°C (Badtemp.)/1 Torr. Ausb. 1.8 g (82%). Eine Analysenprobe wurde von geringen Verunreinigungen gaschromatographisch abgetrennt (Varian P 90, Säule 4 m SE 52, 200°C).  $\alpha_D^{20} = -17.62^\circ$  (unverdünn).

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (173.3) Ber. C 62.39 H 11.05 N 8.09 Gef. C 62.36 H 11.02 N 8.00

(S)-1,1,2-Trimethylbutylamin (**23**): 2.7 g (15 mmol) **22**, 11 g gepulvertes Calciumoxid und 5 ml Wasser wurden gut verrieben und auf 150°C erhitzt, wobei Amin, Wasser und Methanol abdestillierten. Das Destillat wurde mit 2 N HCl angesäuert und dreimal ausgeäthert. Die wäbr. Phase machte man mit 6 N NaOH alkalisch, schüttelte dreimal mit Äther aus und

<sup>11)</sup> F. C. Whitmore und D. E. Badertscher, J. Am. Chem. Soc. **55**, 1559 (1933).

erhielt nach Trocknen des Ätherauszugs über Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers 0.9 g (53%) **23**,  $\alpha_D^{20} = -27.05^\circ$  (unverdünnt).

$C_7H_{17}N$  (115.2) Ber. C 72.97 H 14.87 N 12.16 Gef. C 72.99 H 14.99 N 12.01

Die Desaminierung von **23** folgte den Angaben für **7**. Die Alkoholfraktion bestand aus 96.5% 2,3-Dimethyl-2-pentanol (**12**) und 3.5% 2,3-Dimethyl-3-pentanol (**20**) (Gesamtausbeute, bestimmt mit 2,4-Dimethyl-2-pentanol als inneren Standard). Desaminierungen bei pH 2.0 und 3.5 mit  $HNO_2$  und bei pH 10 mit Nitroprussidnatrium<sup>12)</sup> gaben nur geringfügig abweichende Produktverhältnisse.

(*S*)-2,2,3-Trimethylpentylamin (**25**): 26.4 g (0.21 mol) **10** wurden mit 8 g (0.21 mol) Lithiumalanat in 750 ml Äther wie üblich reduziert (vgl. Angaben für **7**). Ausb. 22.3 g (83%), Sdp. 85°C/57 Torr,  $\alpha_D^{19} = -23.61^\circ$  (unverdünnt).

$C_8H_{19}N$  (129.2) Ber. C 74.34 H 14.82 N 10.84 Gef. C 74.75 H 14.81 N 10.26

Die Desaminierung von **25** bei pH 4.2 folgte den Angaben für **7**. Die gaschromatographische Analyse (50-m-Kapillarsäule 12 G 3, 80°C, 2 ml  $N_2$ /min) zeigte 7 Olefine (Ret.-Zeiten 7.2, 7.4, 7.5, 7.6, 7.7, 8.1 und 8.3 min) (zusammen 31.4%), 2,4-Dimethyl-2-hexanol (**27**) (15.4%, 19.5 min) und 3,4-Dimethyl-3-hexanol (**26**)<sup>13)</sup> (53.2%, 24.0 min). 2,2,3-Trimethyl-3-pentanol (**28**)<sup>10)</sup> (18.8 min) war nicht nachweisbar. Die präparative Trennung (Fraktometer F21, 4.5-m-K-Säule, 90°C, 225 ml  $N_2$ /min) und anschließende Kurzwegdestillation ergab **26**,  $\alpha_D^{20} = -19.72^\circ$  (unverdünnt), und **27**,  $\alpha_D^{20} = +7.522^\circ$  (unverdünnt).

(*S*)-2,4-Dimethyl-2-hexanol (**27**): Aus (*S*)-1-Chlor-2-methylbutan,  $\alpha_D^{20} = +1.379^\circ$  (unverdünnt), wurde nach Lit.<sup>14)</sup> die Grignard-Verbindung hergestellt und mit Aceton umgesetzt, Ausb. 75%, Sdp. 80–81°C/48 Torr,  $n_D^{20}$  1.4240. Nach Abtrennung geringer Verunreinigungen durch präparative Gaschromatographie (4.5-m-K-Säule, 90°C, 225 ml  $N_2$ /min) und Kurzwegdestillation wurde ein Präparat mit  $\alpha_D^{20} = +7.632^\circ$  gewonnen, das nach analytischem Gaschromatogramm (Bedingungen wie Desaminierung von **25**) noch 0.9–1.0% 2,5-Dimethyl-2-hexanol<sup>14)</sup> enthielt (stammt aus einer geringen Verunreinigung des 1-Chlor-2-methylbutans mit 1-Chlor-3-methylbutan). Berücksichtigung dieser optisch inaktiven Komponente ergibt für **27**  $\alpha_D^{20} = +7.709^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +9.33^\circ$  (unverdünnt). Frühere Literaturwerte<sup>15,16)</sup> von  $[\alpha]_D^{20} = -5.74^\circ$  für die (*R*)-Verbindung und  $+5.16^\circ$  wurden offenbar mit unreinen Präparaten bestimmt.

<sup>12)</sup> H. Maltz, M. A. Grant und M. C. Navaroli, J. Org. Chem. **36**, 363 (1971).

<sup>13)</sup> R. C. Huston, G. L. Goerner, E. R. Breining, C. O. Bostwick, K. D. Kline und L. J. Snyder, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1090 (1948).

<sup>14)</sup> R. C. Huston, R. L. Guile, J. J. Sculati und W. N. Wasson, J. Org. Chem. **6**, 252 (1941).

<sup>15)</sup> P. A. Levene und R. E. Marker, J. Biol. Chem. **91**, 405 (1931).

<sup>16)</sup> G. Y. Brokaw und W. R. Brode, J. Org. Chem. **13**, 194 (1948).