

Stereochemie aliphatischer Carbonium-Ionen, 7¹⁾

Umlagerungen im 2-Methyl-2-phenylbutyl-System

Wolfgang Kirmse* und Peter Feyen

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

Eingegangen am 27. Juni 1974

Phenonium-Ionen spielen bei der Phenylwanderung von einem tertiären an ein primäres C-Atom keine oder nur eine untergeordnete Rolle. Überwiegend leiten sich die Produkte von lokalisierten tertiären Kationen ab. Die Desaminierung von 2-Methyl-2-phenylbutylamin (**10**) ergab 2-Methyl-1-phenyl-2-butanol (**11**) mit 54% Inversion und 2-Phenyl-2-pentanol (**12**) mit 18% Inversion am Ausgangspunkt der Umlagerung. Die Solvolyse von 2-Methyl-2-phenylbutyl-mesylat (**8**) lieferte **11** mit 6–28% Retention, je nach Lösungsmittel. Die Konfiguration von **11** und **12** wurde mit Verbindungen bekannter Stereochemie korreliert.

Stereochemistry of Aliphatic Carbonium Ions, 7¹⁾

Rearrangements of the 2-Methyl-2-phenylbutyl System

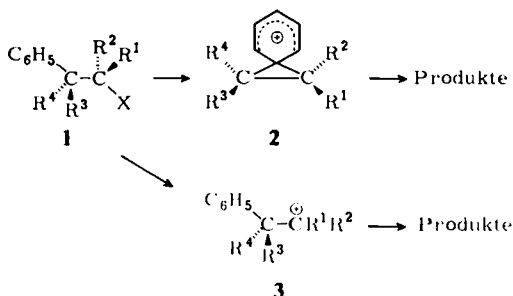
Phenonium ions play a minor role, if any, in phenyl migrations from tertiary to primary carbon. The products originate predominantly from localized tertiary cations. The deamination of 2-methyl-2-phenylbutylamine (**10**) afforded 2-methyl-1-phenyl-2-butanol (**11**) with 54% inversion and 2-phenyl-2-pentanol (**12**) with 18% inversion, respectively, at the migration origin. The solvolysis of 2-methyl-2-phenylbutyl mesylate (**8**) gave **11** with 6–28% retention of configuration, depending on the solvent. The configurations of **11** and **12** have been correlated with compounds of established stereochemistry.

Die Bildung von Phenonium-Ionen (**2**) bei der Solvolyse von β -Arylalkyl-Systemen (**1**) ist ein klassisches Beispiel der Nachbargruppenbeteiligung²⁾. Die Heterolyse der C–X-Bindung bedarf um so weniger der Assistenz durch Phenyl, je stabiler das lokalisierte Kation **3** ist und je leichter die Abgangsgruppe X austritt. So fanden Cram und McCarty³⁾ bei der Solvolyse des 2-Phenyl-1-methylpropyltosylats (**1**, X = OTs, R¹ = R³ = CH₃, R² = R⁴ = H) einen stereospezifischen Reaktionsverlauf, der ein Phenonium-Ion als einzige Zwischenstufe nahelegt. Die Desaminierung des entsprechenden Amins (**1**, X = N₂⁺, R¹ = R³ = CH₃, R² = R⁴ = H) zeigt dagegen geringe Stereospezifität und läßt auf **3** als Zwischenstufe schließen.

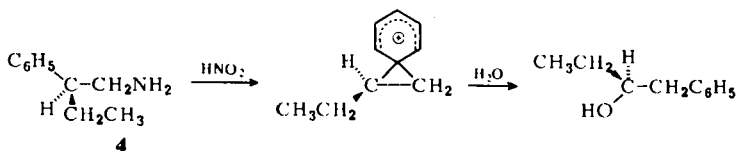
1) 6. Mitteil.: W. Kirmse, W. Gruber und J. Knist, Chem. Ber. 106, 1376 (1973).

2) C. J. Lancelot, D. J. Cram und P. v. R. Schleyer in Carbonium Ions (Herausg. G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Vol. III, S. 1347, Wiley-Interscience, New York 1972.

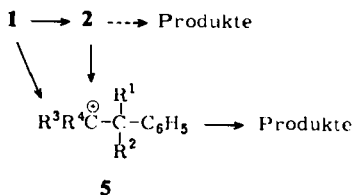
3) D. J. Cram und J. E. McCarty, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2866 (1957), dort als 3-Phenyl-2-butylytosylat bezeichnet.



Steht die Abgangsgruppe an einem primären C-Atom ($R^1=R^2=H$), so wird die Ausbildung eines lokalisierten Kations **3** auch mit $X=N_2^+$ unwahrscheinlich. Bei der Desaminierung von (*S*)-2-Phenylbutylamin (**4**) beobachteten wir 97% Inversion am Ausgangspunkt der Phenylwanderung⁴). Dieser stereochemische Befund spricht für ein Phenonium-Ion als Zwischenstufe. Analoge Alkylverschiebungen zeigten wesentlich geringere Stereospezifität⁵). Auch Snyder⁶) interpretiert seine Resultate am *threo*-2-Phenyl-[1,2-D₂]äthylamin (**1**, $X=NH_2$, $R^1=R^3=D$, $R^2=R^4=H$) mit einer Phenonium-Zwischenstufe.



Durch geeignete Substitution am Ausgangspunkt der Phenylwanderung sollte das lokalisierte Ion **5** stabiler werden als das Phenonium-Ion **2**, denn in **5** ist die Wechselwirkung von R^3 und R^4 mit der positiven Ladung intensiver als in **2**. In einem solchen Fall könnte **5** direkt aus **1** oder auf dem Umweg über **2** gebildet werden. Wir berichten hier über die Wirkung einer zusätzlichen Alkylgruppe in β -Stellung ($R^3=C_2H_5$, $R^4=CH_3$). Eine nachfolgende Arbeit⁷) behandelt die Stabilisierung von **5** durch eine Methoxy-Gruppe ($R^3=OCH_3$, $R^4=H$).



Desaminierung von (*R*)-2-Methyl-2-phenylbutylamin (**10**)

Ausgangspunkt der Synthese von **10** war (*-*)(*R*)-2-Methyl-2-phenylbuttersäure (**6**)⁸), deren Konfiguration von Cram und Mitarbb.^{9,10}) durch Korrelation mit 2-Phenyl-

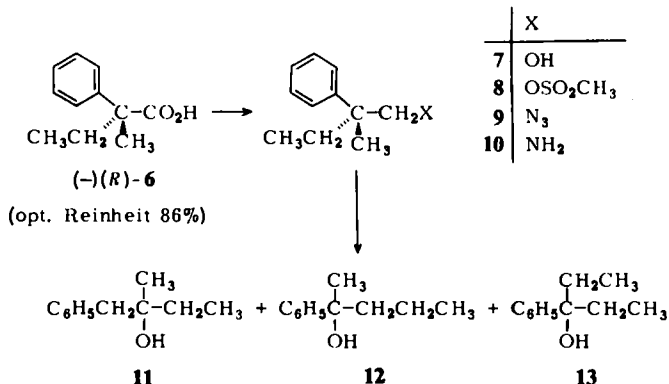
4) W. Kirmse und W. Gruber, Chem. Ber. **104**, 1795 (1971).

5) W. Kirmse und H. Arold, Chem. Ber. **103**, 23 (1970).

6) E. I. Snyder, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5118 (1969).

7) W. Kirmse, P. Plath und H. Schaffrodt, Chem. Ber. **108**, 79 (1975), nachstehend.

butan festgelegt wurde. Die Umwandlung des Alkohols **7** in ein Tosylat gelang nicht (wahrscheinlich aus sterischen Gründen), doch ließ sich das Mesylat (Methansulfonat) **8** darstellen und mit mäßiger Ausbeute zum Azid **9** umsetzen. Als Nebenreaktion erfolgte eine Solvolyse von **8** (s. unten). Reduktion des Azids **9** mit Lithiumalanat ergab **10**.



Die Desaminierung von **10** mit salpetriger Säure wurde in stark verdünnter Lösung (0.03 M) ausgeführt, um Micell-Effekte¹¹⁾ auszuschließen¹²⁾. Wir erhielten 48% 2-Methyl-1-phenyl-2-butanol (**11**) als Produkt einer Phenylwanderung, 21% 2-Phenyl-2-pentanol (**12**) als Produkt einer Äthylwanderung und 7% 3-Phenyl-3-pentanol (**13**) als Produkt einer Methylwanderung neben 24% nicht näher untersuchten Alkenen. **11**–**13** wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert; sie konnten jedoch nicht präparativ getrennt werden. Aus GC-Fractionen unterschiedlicher Zusammensetzung ließ sich die optische Drehung von **11**: $\alpha_D^{31} = -3.9 \pm 0.2^\circ$ (unverdünnt, $l = 1$ dm) und **12**: $\alpha_D^{31} = +1.6 \pm 0.2^\circ$ (unverdünnt, $l = 1$ dm) berechnen.

Solvolyse von 2-Methyl-2-phenylbutyl-mesylat (**8**)

Bei der Umsetzung von (-)(*R*)-**8** mit Natriumazid in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA)/Wasser (2:1) bei 75°C entstand **9** im Gemisch mit Alkenen und Alkoholen (1R). Nach Reduktion wurde **10** mit verdünnter Säure von der „Neutralfraktion“ getrennt; letztere enthielt 65% Alkene, 18.5% **7** (durch direkte Substitution gebildet) und 16.5% **11**. Nach PGC war die optische Drehung von **7**, $\alpha_D^{22} = -5.7^\circ$ (unverdünnt, $l = 1$ dm), gegenüber dem Ausgangsmaterial unverändert; **11** zeigte

⁸⁾ D. J. Cram und J. D. Knight, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5835 (1952).

⁹⁾ D. J. Cram und J. Allinger, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4516 (1954).

¹⁰⁾ D. J. Cram, K. R. Kopecky, F. Hauck und A. Langemann, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5754 (1959).

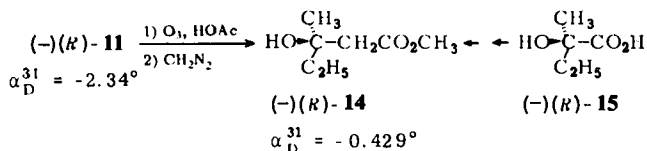
¹¹⁾ R. A. Moss, C. J. Talkowski, D. W. Reger und C. E. Powell, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5215 (1973), und dort zitierte frühere Arbeiten. Wir fanden, daß auch die Stereochemie kationischer Umlagerungen durch Micell-Bildung beeinflusst wird (unveröffentlichte Versuche von G. Rauleder).

¹²⁾ Die kritische Micell-Konzentration von $10 \cdot \text{HClO}_4$ beträgt 0.16 M (bestimmt aus der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung).

$\alpha_D^{31} = +2.0^\circ$ (unverdünnt, $l = 1$ dm). Bei einer in Dioxan/Wasser (1:4) in Gegenwart von Lutidin bei 80°C durchgeführten Solvolyse von (+)(*S*)-**8** (optische Reinheit 70%) entstanden 28% Alkene, 2% **7** und 70% **11**, $\alpha_D^{31} = -0.35^\circ$. Das stärker polare Medium begünstigt die Phenylwanderung und unterdrückt direkte Substitution und Eliminierung. Äthyl- und Methylwanderung wurde bei den Solvolysen von **8** im Gegensatz zur Desaminierung von **10** nicht beobachtet. Eine Diskussion der stereochemischen Befunde setzt die Kenntnis von Konfiguration und Drehwert der Reaktionsprodukte voraus.

Konfiguration der Reaktionsprodukte

Um größere Mengen an optisch aktivem **11** für Abbaureaktionen zu gewinnen, setzten wir 1-Phenyl-2-butanon mit Methylmagnesiumjodid in Gegenwart von 1,2;5,6-Diisopropyliden-D-glucosfuranose um¹³⁾ und erhielten **11**, $\alpha_D^{31} = -2.34^\circ$ (unverdünnt, $l = 1$ dm). Die enantiomere Reinheit wurde NMR-spektroskopisch mit Hilfe von Tris[3-(trifluormethylhydroxymethylen)-*d*-camphorato]europium(III) zu $28 \pm 3\%$ bestimmt (Aufspaltung des CH_3 -Singulets $\Delta\delta = 3$ Hz). Dieses Präparat wurde durch Ozonolyse in Eisessig und anschließende Veresterung zu 3-Hydroxy-3-methylpentansäure-methylester (**14**) abgebaut. Die enantiomere Reinheit von **14** konnte NMR-spektroskopisch mit Hilfe von Tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)-*d*-camphorato]europium(III)¹⁴⁾ zu 18.8% bestimmt werden. Ein Vergleich mit **11** deutet auf teilweise Racemisierung während der Ozonolyse hin. Die Konfiguration von (-)-**14** wurde durch Korrelation mit (-)(*R*)-2-Hydroxy-2-methylbuttersäure (**15**)¹⁵⁾ festgelegt¹⁶⁾. Damit besitzt auch (-)-**11** *R*-Konfiguration.



Da sich **12** aus dem Gemisch der Desaminierungsprodukte nicht in reiner Form abtrennen ließ, wurde ein optisch aktives Präparat, $\alpha_D^{31} = -0.905^\circ$ (unverdünnt, $l = 1$ dm), durch asymmetrisch induzierte Grignard-Reaktion¹³⁾ dargestellt. Die NMR-spektroskopisch ermittelte enantiomere Reinheit betrug 8.8%, damit ergibt sich die maximale Drehung von (-)-**12** zu $\alpha_D^{31} = -10.3^\circ$. Die Konfiguration von **12** kann zunächst nur aus einem Vergleich mit (-)(*S*)-2-Phenyl-2-butanol⁹⁾ abgeleitet werden. (-)-**12** und (-)(*S*)-2-Phenyl-2-butanol verhalten sich gegenüber Eu-Optishift II¹⁴⁾ analog: bei Aufspaltung des Methyl-Singulets zeigt das Tieffeld-Signal geringere Intensität. Ferner stimmt der Circular dichroismus von (-)-**12** und (-)(*S*)-2-Phenyl-2-butanol überein. Wir schreiben daher (-)-**12** die *S*-Konfiguration zu.

13) T. D. Inch, G. J. Lewis, G. L. Sainsbury und D. J. Sellers, Tetrahedron Lett. 1969, 3657.

14) Eu-Optishift II® der Fa. Willow Brook Laboratories, Waukesha, Wisconsin, USA.

15) B. W. Christensen und A. Kjaer, Acta Chem. Scand. 16, 2466 (1962).

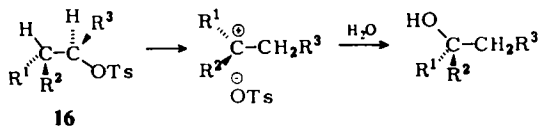
16) G. Rauleder, unveröffentlichte Versuche.

Diskussion der Ergebnisse

Bei der Desaminierung von $(-)(R)$ -**10** (enantiomere Reinheit 86%) entsteht $(-)(R)$ -**11** (enantiomere Reinheit $47 \pm 5\%$); dies bedeutet 54% Inversion am Ausgangspunkt der Phenylwanderung. Ferner führt die Desaminierung von $(-)(R)$ -**10** zu $(+)(R)$ -**12** (enantiomere Reinheit $15.5 \pm 2\%$); dies bedeutet 18% Inversion am Ausgangspunkt der Äthylwanderung.

Vergleicht man diese Werte mit den Ergebnissen der Desaminierung von 2-Phenylbutylamin⁴⁾ (97% Inversion am Ausgangspunkt der Phenylwanderung, 36% Inversion am Ausgangspunkt der Äthylwanderung), so ergibt sich für beide Umlagerungen eine Abnahme der Stereospezifität durch Übergang von einem sekundären zu einem tertiären Ausgangspunkt. Dies steht im Einklang mit der erhöhten Stabilität und Lebensdauer der durch Umlagerung entstehenden Kationen. Es liegt nahe, die geringe Stereospezifität mit einseitiger 'Abschirmung' der entstehenden Kationen durch den wandernden Rest zu erklären. Für die Phenylwanderung bleibt allerdings die Möglichkeit offen, daß Phenonium-Ionen noch einen Beitrag zum Reaktionsgeschehen liefern (konkurrierende Reaktionen $1 \rightarrow 2$ und $1 \rightarrow 5$). Auszuschließen ist ein Phenonium-Ion als alleinige Zwischenstufe der Phenylwanderung.

Unerwartet ist das Ergebnis der Solvolyse von **8**, die **11** ebenfalls mit geringer enantiomerer Reinheit, aber überwiegender *Retention* am Ausgangspunkt der Phenylwanderung liefert (6% in Dioxan/Wasser = 1:4, 28% in HMPA/Wasser = 2:1). Dies unterscheidet die Solvolyse von **8** sowohl von der analogen Desaminierung von **10** wie auch von früher untersuchten Solvolysen²⁾, bei denen der Ausgangspunkt der Phenylwanderung sekundär ist und vom Lösungsmittel unter Inversion angegriffen wird. Andererseits beobachtet man Retention am (tertiären) Ausgangspunkt von Wasserstoff-Verschiebungen in Tosylaten des Typs **16**¹⁷⁻¹⁹⁾ und erklärt dies mit einer Abschirmung des entstehenden Kations durch das Tosylat-Gegenion. Ein ähnlicher Effekt ist möglicherweise bei **8** wirksam; der Einfluß der Lösungsmittel-Polarität weist in diese Richtung.



Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Snatzke für die Messungen des Circular dichroismus.

¹⁷⁾ D. J. Cram und J. Tadanier, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2737 (1959).

¹⁸⁾ W. Kirmse und H. Arold, Chem. Ber. **104**, 1800 (1971).

¹⁹⁾ H. J. Ratajczuk, unveröffentlichte Versuche. Wir werden die Ionenpaar-Hypothese in späteren Arbeiten eingehend begründen.

Experimenteller Teil

(-)(*R*)-2-Methyl-2-phenylbuttersäure (**6**) erhielten wir durch Methylierung von 2-Phenylbuttersäureester mit Lithium-diisopropylamid/Methyljodid in Analogie zu Rathke und Lindert²⁰), alkalische Verseifung und Racematspaltung mit Chinin⁸⁾, $[\alpha]_D^{25} = -25.70^\circ$ ($c = 5.7$ in Benzol; Lit.⁸⁾ für optisch reine Säure: $[\alpha]_D^{25} = -30.0^\circ$, $c = 4.8$ in Benzol). Dieses Präparat wurde mit Lithiumalanat zu 2-Methyl-2-phenyl-1-butanol (**7**) reduziert, $[\alpha]_D^{25} = -5.7^\circ$ (unverdünnt) (Lit.⁹⁾ $[\alpha]_D^{25} = +6.8^\circ$, unverdünnt, aus Säure von $[\alpha]_D^{25.5} = +28.9^\circ$).

(-)(*R*)-2-Methyl-2-phenylbutylamin (**10**): Zu 10.3 g (63 mmol) (-)(*R*)-**7** in 80 ml Pyridin tropfte man bei -5°C 8.0 g (70 mmol) Methansulfonchlorid innerhalb 4 min. Man goß nach weiteren 30 min in 120 g Eis und 120 g konz. Salzsäure, schüttelte dreimal mit je 70 ml Äther aus, wusch die Ätherphasen mit verd. Salzsäure und Wasser, trocknete über Natriumsulfat und entfernte den Äther im Rotationsverdampfer; Ausb. 14.8 g (97%) **8**, IR (Film) frei von OH, dafür charakteristische CH_3SO_2 -Banden bei 1355, 1180 und 970 cm^{-1} .

Die Reaktionsdauer war für den Erfolg dieser Umsetzung entscheidend. Rührte man länger als 30 min, so löste sich der zunächst gebildete Niederschlag von Pyridinhydrochlorid wieder auf und man erhielt statt **8** 1-Chlor-2-methyl-2-phenylbutan (48%) neben Alkenen (28%) und **7** (5%) (die Ausbeuten beziehen sich auf eine Reaktionsdauer von 110 h). Das Chlorid wurde durch Destillation über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen isoliert, Sdp. $57^\circ\text{C}/0.035\text{ Torr}$. Es enthält laut GC (25-m-Kapillarsäule, belegt mit Siliconöl, 90°C , 1.5 ml N_2/min) noch 2% **7**.

NMR (CCl_4 , TMS intern): $\delta = 1.0\text{ ppm t}$ ($J = 7\text{ Hz}$, 3H), 1.4 s (3H), 1.65 q ($J = 7\text{ Hz}$, 2H), 3.0 s (2H), 7.1 s (5H). — MS (70 eV): kein M^+ ; $m/e = 147$ (7.7%), 146 (59.6%), 131 (100%), 117 (27.2%), 91 (65%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}$ (182.7) Ber. C 72.36 H 8.29 Gef. C 72.33 H 8.52

14.8 g (62 mmol) rohes **8** in 130 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) und 12 g (0.18 mol) Natriumazid in 65 ml Wasser rührte man 44 h bei 75°C , verdünnte mit 1.5 Liter Wasser, schüttelte dreimal mit Äther aus, wusch die Ätherauszüge mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte den Äther im Rotationsverdampfer. Das so erhaltene Gemisch von **9** (ν_{N_3} 2100 cm^{-1}) und weiteren Produkten (s. u.) in 50 ml Äther tropfte man zu 4 g (0.1 mol) Lithiumalanat in 200 ml Äther und rührte 12 h bei Raumtemp. Man hydrolysierte mit ca. 15 ml Wasser, saugte vom Aluminiumhydroxid-Niederschlag ab und wusch gründlich mit Äther nach. Die vereinigten Ätherlösungen wurden dreimal mit 2 N HCl ausgeschüttelt und aus dem sauren Auszug durch Zugabe von Kaliumhydroxid, Ausäthern, Trocknen, Einengen und Fraktionieren 4.2 g (44%) **10** gewonnen, Sdp. $112\text{--}113^\circ\text{C}/11\text{ Torr}$, $\alpha_D^{25.5} = -4.5^\circ$ (unverdünnt, $l = 1\text{ dm}$), laut GC (25-m-Kapillarsäule, belegt mit Siliconöl, 90°C , 1.8 ml N_2/min) mindestens 99% rein.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$ (163.3) Ber. C 80.93 H 10.50 N 8.58 Gef. C 80.85 H 10.43 N 8.51

Nach dem Ausschütteln mit 2 N HCl blieb in der Ätherlösung ein Gemisch neutraler Verbindungen, das nach GC (Bedingungen wie oben) aus 65% Alkenen, 18.5% **7** und 16.5% **11** bestand. Durch PGC (Säule $0.5 \times 270\text{ cm}$, 20% Polypropylenglycol und 3% KOH auf Chromosorb A, 130°C , 180 ml N_2/min) wurden **7**, $[\alpha]_D^{25} = -5.7^\circ$ (unverdünnt), und **11**, $\alpha_D^{25} = +2.0^\circ$ (unverdünnt, $l = 1\text{ dm}$), isoliert.

Desaminierung von **10**: 4.0 g (24 mmol) **10**, $\alpha_D^{22.5} = -4.5^\circ$, in 800 ml Wasser wurden mit 2 N HClO_4 auf pH 3.1 gebracht und alle 8–10 h 1.7 g (25 mmol) Natriumnitrit in wenig Wasser zugegeben. Der pH-Wert wurde während der Reaktion durch Zugabe von Perchlor-

²⁰⁾ M. W. Rathke und A. Lindert, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 2318 (1971).

säure konstant gehalten (Glaselektrode). Nach 44 h war die Gasentwicklung beendet; man schüttelte mit Äther aus, wusch die Auszüge mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung und Wasser, trocknete über Kaliumcarbonat und engte im Rotationsverdampfer ein. Laut GC (wie oben) erhielten wir 23% Alkene (Ret.-Zeit 818–1130 s), 7% **13**²¹⁾ (1639 s), 21% **12** (1717 s) und 48% **11** (1849 s). Eine vollständige präparative Trennung der Alkohole gelang nicht. Durch PGC (wie oben) wurden folgende Fraktionen abgetrennt:

Fraktion	Zusammensetzung (%)			α_D^{25} (unverd., $l = 1$ dm)
	13	12	11	
I	26	12	62	-2.19°
II	13	20	67	-2.34°
III	16	35	49	-1.34°

Da **13** nicht optisch aktiv ist, läßt sich die Drehung von **11** und **12** aus $X_{11}\alpha_{11} + X_{12}\alpha_{12} = \alpha$ gemessene Drehung) berechnen; man erhält aus I und III $\alpha_{11} = -3.82^\circ$, $\alpha_{12} = +1.46^\circ$, aus II und III $\alpha_{11} = -4.04^\circ$, $\alpha_{12} = +1.75^\circ$ (jeweils unverdünnt, $l = 1$ dm).

Solvolyse von 8: Wie oben aus (+)(S)-2-Methyl-2-phenylbuttersäure, $[\alpha]_D^{25} = +21.1^\circ$ ($c = 5.1$ in Benzol) dargestelltes (+)(S)-**8** (7.7 g = 32 mmol) wurde mit 4.5 g (50 mmol) Lutidin in 1500 ml Wasser und 380 ml Dioxan 14 h bei 80°C gerührt. Die Ätherauszüge enthielten laut GC (wie oben) 28% Alkene, 70% **11** und 2% **7**. Durch PGC (wie oben) abgetrenntes **11** zeigte $\alpha_D^{25} = -0.35^\circ$ (unverdünnt, $l = 1$ dm).

(-)(R)-2-Methyl-1-phenyl-2-butanol (**11**): Zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid, bereitet aus 50 g (0.35 mol) Methyljodid, 8.5 g Magnesium und 100 ml Äther, tropfte man 51 g (0.2 mol) 1,2;5,6-Diisopropyliden-D-glucosfuranose (Fluka) in 300 ml Äther und anschließend 14.8 g (0.1 mol) 1-Phenyl-2-butanon in 50 ml Äther. Man erhitzte 12 h unter Rückfluß, gab zu 50 g Eis und 50 g Ammoniumchlorid und rührte, bis eine klare Phase über einem festen Bodenkörper entstanden war. Der Äther wurde dekantiert, der Rückstand gründlich mit Äther gewaschen, die Ätherlösungen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Das Konzentrat rührte man in 400 ml n-Pentan ein und kühlte einige h auf -10°C, wobei der Hauptteil der Diisopropylidenglucose auskristallisierte. Nach Absaugen und Einengen des Filtrats wiederholte man diese Operation noch zweimal. Aus der zuletzt erhaltenen Pentanlösung entfernte man das Pentan i. Vak. und fraktionierte den Rückstand mit einigen Körnchen Kaliumcarbonat über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne. Ausb. 10.2 g (62.5%) **11**, Sdp. 98°C/6 Torr, $n_D^{25} 1.5132$, $\alpha_D^{25} = -2.18^\circ$ (unverdünnt, $l = 1$ dm). Ein Teil wurde durch PGC (Säule 0.5 × 180 cm, 20% Polypropylenglycol und 3% KOH auf Chromosorb A, 160°C, 300 ml N_2 /min) weiter gereinigt, $\alpha_D^{25} = -2.34^\circ$. Damit ist auch gezeigt, daß bei PGC von **11** keine Racemisierung eintritt. *Thaker* und *Mitarbb.*²²⁾ erhielten **11**, $\alpha_D^{25} = -4.8^\circ$ (unverd., $l = 1$ dm), durch Racemat-Spaltung des sauren Phthalats von **11** mit Brucin.

Ozonolyse von (-)(R)-11: 13 g (80 mmol) (-)(R)-**11**, $\alpha_D^{25} = -2.34^\circ$, in 80 ml Eisessig behandelte man 20 h mit ca. 3 g Ozon/h, rührte 5 h bei Raumtemp. mit 60 ml 30proz. Wasserstoffperoxid und 30 ml Eisessig, dampfte i. Vak. ein, nahm in Äther auf und schüttelte mit NaHCO_3 -Lösung aus. Aus der Ätherlösung wurden 8 g **11** zurückgewonnen; die NaHCO_3 -Lösung lieferte durch Ansäuern, Ausäthern und Eindampfen 1.5 g Säuren, die nach üblichem

²¹⁾ A. Klages, Ber. Deut. Chem. Ges. 36, 3688 (1903).

²²⁾ K. A. Thaker, N. S. Dave, S. H. Patel und I. G. Vasi, J. Sci. Ind. Res. (India) 21 B, 209 (1962) [C. A. 57, 12361 (1962)].

Verfahren mit Diazomethan verestert wurden. GC (50-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol, 125°C, 1.8 ml N₂/min) zeigte 42% 3-Hydroxy-3-methylpentansäure-methylester (**14**) (Ret.-Zeit 9.5 min), 32.5% Malein- und Fumarsäure-dimethylester (16.2 min) und 24% Oxalsäure-dimethylester (17 min). Durch PGC (Säule 0.5 × 270 cm, 20% Polypropylenglycol auf Chromosorb A, 120°C, 200 ml N₂/min) wurde **14** in reiner Form isoliert, $\alpha_D^{20} = -0.429^\circ$ (unverd., $l = 1$ dm). Durch Zugabe von Eu-Optishift II¹⁴) zur CCl₄-Lösung von **14** wurde das Methyl-Singulett in zwei Signale aufgespalten, von denen das kleinere bei tieferem Feld erscheint. Aus den Signal-Intensitäten ergibt sich nach $(a-b)/(a+b)$ die enantiomere Reinheit zu 18.8% und damit die maximale Drehung von **14** zu $\alpha_D^{20} = -2.26^\circ$. Aus der Korrelation mit 2-Hydroxy-2-methylbuttersäure (**15**) erhält man in guter Übereinstimmung $\alpha_D^{20} = -2.22^\circ$ als maximale Drehung von $(-)(R)$ -**14**¹⁶).

$(-)(S)$ -2-Phenyl-2-pentanol (**12**): Zu einer Lösung von 1-Propenylmagnesiumbromid, bereitet aus 42.5 g (0.35 mol) 1-Brom-1-propen (*trans:cis* = 1.25), 8.5 g Magnesium und 100 ml Tetrahydrofuran, tropfte man 51 g (0.2 mol) 1,2;5,6-Diisopropyliden-D-glucosfuranose in 200 ml Tetrahydrofuran und anschließend 12 g (0.1 mol) Acetophenon. Man rührte 12 h bei 60°C und arbeitete auf, wie für **11** beschrieben. Die bei 60–65°C/0.07 Torr übergehende Fraktion (10 g, 60%) bestand hauptsächlich aus 2-Phenyl-3-penten-2-ol. Ein Teil wurde in Äther mit Adams-Katalysator hydriert und anschließend **12** durch PGC (Säule wie bei **14**, 130°C, 130 ml N₂/min, Ret.-Zeit ca. 7 h) rein isoliert; $\alpha_D^{20} = -0.905^\circ$ (unverd., $l = 1$ dm). Auch hier konnte durch Eu-Optishift II¹⁴) eine Aufspaltung des Methyl-Singulett bis zu 0.2 ppm erreicht werden. Aus den Intensitäten (Mittelwert von 20 Messungen) ergab sich die enantiomere Reinheit zu 8.8% und die maximale Drehung $\alpha_D^{20} = -10.3^\circ$ (unverd., $l = 1$ dm). Zur Konfiguration vgl. S. 74.

C₁₁H₁₆O (164.3) Ber. C 80.44 H 9.82 Gef. C 80.55 H 9.71

[248/74]