

Stereochemie aliphatischer Carbokationen, 10¹⁾

Umlagerungen von 3-Methyl-2-butyl-Kationen

Wolfgang Kirmse* und Detlef Krause

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

Eingegangen am 19. November 1974

Die Desaminierung von (R)-[2-D]-1,2-Dimethylpropylamin (**5**) in Eisessig bei 50°C ergab Alkene, Cyclopropane und Acetate in Mengenverhältnissen, die denen des undeutierten Amins weitgehend gleichen. Die zum *tert*-Amylkation führende 1,2-Wasserstoffverschiebung verläuft mit 66% Inversion (34% Racemisierung) am Endpunkt der Umlagerung, wie die optische Drehung des [3-D₁]-2-Methyl-1-butens (**15**) zeigt. Die Bildung von [2-D]-3-Methyl-2-butanol-acetat (**8b**) macht eine bisher nicht festgestellte 1,2-Methylwanderung deutlich, die mit Hilfe von [1-CD₃]-1,2-Dimethylpropylamin (**23**) näher untersucht wurde. Die Stereochemie der Produkte wird am besten erklärt durch die Annahme „offener“ Carbokationen, deren Lebensdauer zu einer vollständigen Äquilibrierung der Konformeren nicht ausreicht.

Stereochemistry of Aliphatic Carbocations, 10¹⁾

Rearrangements of 3-Methyl-2-butyl Cations

The deamination of (R)-[2-D]-1,2-dimethylpropylamine (**5**) in acetic acid at 50°C afforded alkenes, cyclopropanes and acetates in ratios very similar to those obtained with the undeuteriated amine. The 1,2 hydride shift leading to the *tert* amyl cation proceeds with 66% inversion (34% racemization) at the migration terminus, as judged from the optical rotation of [3-D₁]-2-methyl-1-butene (**15**). The formation of [2-D]-3-methyl-2-butanol-acetate (**8b**) discloses a previously undetected 1,2 methyl shift which was studied in more detail by means of [1-CD₃]-1,2-dimethylpropylamine (**23**). The stereochemistry of the products is best explained by the assumption of „open“ carbocations with insufficient lifetime for conformational equilibration.

Anionotrope Alkylwanderungen bei Solvolyse und Desaminierungsreaktionen verlaufen in der Regel unter Inversion am Endpunkt der Alkylwanderung²⁾. Das Ausmaß der Konfigurationsumkehrung scheint dann besonders hoch zu sein, wenn die Wanderung an ein primäres C-Atom (–CHDX) führt³⁾. Über die Stereochemie am Endpunkt einer



¹⁾ 9. Mittell.: W. Kirmse, P. Feyen, W. Gruber und W. Kapmeyer, Chem. Ber. 108, 1839 (1975), vorstehend.

²⁾ D. Bethell und V. Gold, Carbonium Ions, S. 207–211, 263–266, Academic Press, London 1967.

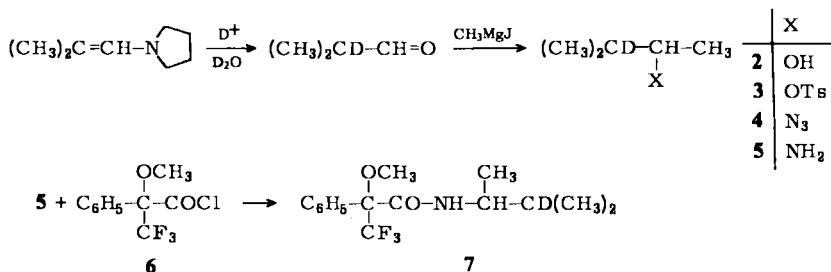
³⁾ ^{3a)} Desoxidation von [1-D₁]Neopentylalkohol (100% Inversion): W. A. Sanderson und H. S. Mosher, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4185 (1966). – ^{3b)} Desaminierung von [1-D₁]Neopentylamin (ca. 85% Inversion): R. D. Guthrie, ebenda 89, 6718 (1967). – ^{3c)} Solvolyse von [1-D₁]Neopentyltosylat (91 ± 7% Inversion): G. Solladié, M. Muskatirovic und H. S. Mosher, Chem. Commun. 1968, 809.

1,2-Wasserstoffverschiebung liegt bisher nur eine Untersuchung am 1-Hydroxy-2-methylbutyl-System (1) vor⁴⁾. Die Umlagerung ist vom Pinakolin-Typ; maximal (mit X = N₂⁺ als Abgangsgruppe) wurden 30% Inversion beobachtet.

Falls für 1,2-Wasserstoffverschiebungen ähnliche Gesichtspunkte wie für Alkylwanderungen gelten, sollte die Stereospezifität zunehmen, wenn ein sekundäres C-Atom Endpunkt der Umlagerung ist. Wir untersuchten daher die Wasserstoffverschiebung im 3-Methyl-2-butyl-System mit Hilfe von Deuteriummarkierung.

Darstellung und Desaminierung von (*R*)-[2-D]-1,2-Dimethylpropylamin (5)

[2-D]Isobutyraldehyd (aus 1-Pyrrolidinoisobuten und D₂O)⁵⁾ wurde mit Methylmagnesiumjodid zu [3-D]-3-Methyl-2-butanol (2) umgesetzt. Aus 2 erhielt man über das Tosylat 3 und Azid 4 [2-D]-1,2-Dimethylpropylamin (5). Durch Racematspaltung mit (+)(*R*)-Weinsäure, wie für das undeuterierte Amin bereits beschrieben⁶⁾, erhielten wir (-)(*R*)-5 mit $[\alpha]_D^{24} = -4.64^\circ$. Da dieser Wert deutlich höher lag als die Literaturangaben für die deuteriumfreie Verbindung⁶⁾, $[\alpha]_D^{24} = -3.45^\circ$, wurde die enantiomere Reinheit durch Umsetzung mit optisch aktivem α -Methoxy- α -(trifluormethyl)phenyl-essigsäurechlorid (6)⁷⁾ zu den diastereomeren Amidn 7 geprüft. Aus (*R,S*)-5 dargestelltes Amid-Gemisch zeigte im ¹⁹F-NMR-Spektrum zwei gleich intensive und gut getrennte Signale der CF₃-Gruppen. Das Spektrum der aus (-)(*R*)-5 erhaltenen Amide bestimmte die enantiomere Reinheit zu 95 ± 2% (zur absoluten Konfiguration s. u.).



Die Desaminierung von 5 sollte ein Verhältnis von Substitution und Eliminierung ergeben, das die präparative Abtrennung und Untersuchung aller Reaktionsprodukte erlaubte. Die Umsetzung mit Butylnitrit in Eisessig bei 50°C erwies sich hierzu als besonders geeignet. Alkene und Cyclopropane wurden aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und ausgefroren, die Acetate durch wäßrige Aufarbeitung des Rückstandes isoliert. Tab. 1 zeigt Ausbeute und optische Drehung der durch präparative Gaschromatographie in reiner Form abgetrennten Produkte. Gegenübergestellt sind die Mengenverhältnisse bei der Desaminierung des deuteriumfreienamins unter gleichen Bedingungen.

⁴⁾ W. Kirmse, H. Arold und B. Kornrumpf, Chem. Ber. 104, 1783 (1971).

⁵⁾ W. Kirmse, H. D. v. Scholz und H. Arold, Liebigs Ann. Chem. 711, 22 (1968).

⁶⁾ R. H. Holm, A. Chakravorty und G. O. Dudek, J. Amer. Chem. Soc. 86, 379 (1964).

⁷⁾ J. A. Dale, D. L. Dull und H. S. Mosher, J. Org. Chem. 34, 2534 (1969).

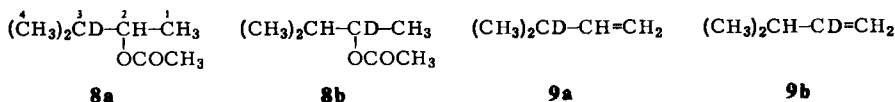
Tab. 1. Produkte der Desaminierung von 1,2-Dimethylpropylamin (Eisessig, 50°C)

	Ausb. (%)	(-)(R)-5 α_D^{20}	% D	(R,S)-5 (D-frei) Ausb. (%)
3-Methyl-2-butanol-acetat (8)	25.7	-1.395	97	25.3 (24) ^{a)}
2-Methyl-2-butanol-acetat (18)	8.5	+0.108	97	8.2 (9)
3-Methyl-1-buten (9)	16.0		96.6	14.7 (14)
2-Methyl-1-buten (15)	8.2	+0.408	97	7.8 (7)
2-Methyl-2-buten (19)	9.8		54	11.4 (13)
<i>trans</i> -1,2-Dimethylcyclopropan (20)	4.9	-34.3 ^{b)}		4.4 (6)
<i>cis</i> -1,2-Dimethylcyclopropan (21)	2.3			2.4

^{a)} In Klammern Werte von *M. S. Silver*, *J. Org. Chem.* **28**, 1686 (1963).

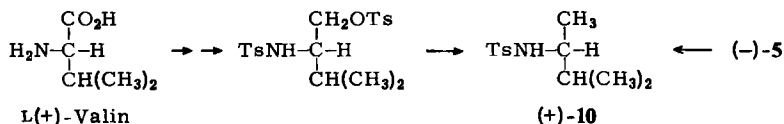
^{b)} $[\alpha]_D^{20}$ (*c* = 5.1 in Diglyme).

Der Deuteriumgehalt der Reaktionsprodukte entsprach dem des Ausgangsmaterials, mit Ausnahme von 2-Methyl-2-buten (**19**), das zum Teil unter Eliminierung des Deuteriums entsteht. Wie das NMR-Spektrum des 3-Methyl-2-butanol-acetats (**8**) zeigte, bestand dieses aus einem Gemisch der Isomeren [3-D] (**8a**) und [2-D] (**8b**). Bei **8a** erscheinen die 4-CH₃-Gruppen als Triplet (*J* ≈ 1 Hz) und die 1-CH₃-Gruppe als Dublett (*J* ≈ 6.5 Hz), bei **8b** bilden die 4-CH₃-Gruppen ein Dublett (*J* ≈ 6.5 Hz) und die 1-CH₃-Gruppe ein Triplet (*J* ≈ 1 Hz). Aus den Intensitäten der Signale ließ sich das Verhältnis **8a**/**8b** = 3.0 bestimmen. Auch 3-Methyl-1-buten (**9**) bestand laut NMR-Spektrum aus einem Gemisch von **9a** (ca. 85%) und **9b** (ca. 15%); die relativen Anteile waren hier nicht so genau wie bei **8** zu ermitteln.



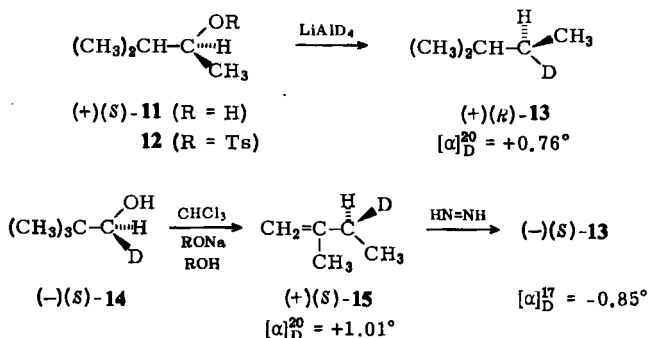
Konfigurationsbeziehungen

Karrer und Mitarbeiter^{8a)} erhielten aus L(+)-Valin ein rechtsdrehendes *p*-Toluolsulfonamid (**10**) von **5**. Die Autoren stellten **10** auch aus **5** her, doch bleibt unklar, ob sich die angegebenen Werte auf **5** oder dessen Hydrochlorid (mit entgegengesetzter Drehung) beziehen. Wir haben aus (-)-**5** durch Umsetzung mit *p*-Toluolsulfochlorid (+)-**10** erhalten. Damit ist für (-)-**5** die *R*-Konfiguration bewiesen. Zum gleichen Resultat führte kürzlich eine unabhängige Korrelation über das Aziridin als Zwischenstufe^{8b)}.

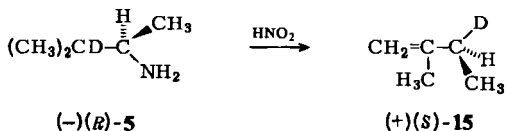


⁸⁾ ^{8a)} *P. Karrer, P. Portmann und M. Suter, Helv. Chim. Acta* **32**, 1156 (1949); *P. Karrer und P. Dinkel, ebenda* **36**, 122 (1953). — ^{8b)} *H. Rubinstein, B. Feibush und E. Gil-Av, J. C. S. Perkin II* **1973**, 2094.

Von den Reaktionsprodukten ist besonders [3-D]-2-Methyl-1-buten (**15**) aufschlußreich, da seine Drehung und Konfiguration im Zusammenhang mit der Umlagerung von α -deutierten Neopentylderivaten³⁾ ausführlich untersucht wurde. Aus (+)(*S*)-3-Methyl-2-butanol (**11**) wurde durch Reduktion des Tosylats **12** mit Lithiumaluminiumdeuterid unter Konfigurationsumkehrung (+)(*R*)-[3-D]-2-Methylbutan (**13**) erhalten^{3a)}. Desoxidation von (-)(*S*)-[1-D]-2,2-Dimethyl-1-propanol (**14**) führte zu rechtsdrehendem [3-D]-2-Methyl-1-buten (**15**), aus dem durch Diimid-Reduktion (-)(*S*)-**13** entstand^{3a)}. Die optische Drehung war bei **13** aus (-)(*S*)-**14** mit $[\alpha]_D^{17} = -0.85^\circ$ etwas höher als bei **13** aus (+)(*S*)-**12**, $[\alpha]_D^{20} = +0.76^\circ$. Dies ist durch die unvollständige Stereospezifität der LiAlD₄-Reduktion zu erklären. Da man bei der Desoxidation von optisch reinem⁹⁾, fermentativ dargestelltem (-)(*S*)-**14** ausgeht und einen Synchronmechanismus annimmt^{3a)}, gilt $[\alpha]_D^{20} = +1.01^\circ$ als maximale Drehung von (+)(*S*)-**15**. Andere Umlagerungen von α -deutierten Neopentylderivaten ergaben **15** von geringerer Drehung^{3b, c)}.



Bei der Desaminierung von (-)(*R*)-**5** entstand (+)(*S*)-**15** mit $\alpha_D^{20} = +0.408^\circ$ (unverdünnt). Bei Berücksichtigung der enantiomeren Reinheit von **5** (95%), des Deuteriumgehalts (97%) und der Dichte (0.663) erhält man $[\alpha]_D^{20} = +0.67^\circ$; d. h. 66% *Inversion* am Chiralitätszentrum. Dieser Wert ist ein Minimalwert für die Stereospezifität der 1,2-D-Verschiebung, da die konkurrierende Methylwanderung möglicherweise racemisches **15** liefert (s. u.).



Aus (+)(*S*)-**11** erhält man ein rechtsdrehendes Acetat¹⁰⁾ mit $\alpha_D^{20} = +16.2^\circ$. Das aus der Desaminierung von (-)(*R*)-**5** isolierte Gemisch **8a** + **8b** wurde demnach unter teilweiser *Konfigurationserhaltung* gebildet (das Ausmaß der Retention betrug etwa 9%, es läßt sich nicht genau angeben, da der Einfluß des Deuteriums auf die optische Drehung unbekannt ist).

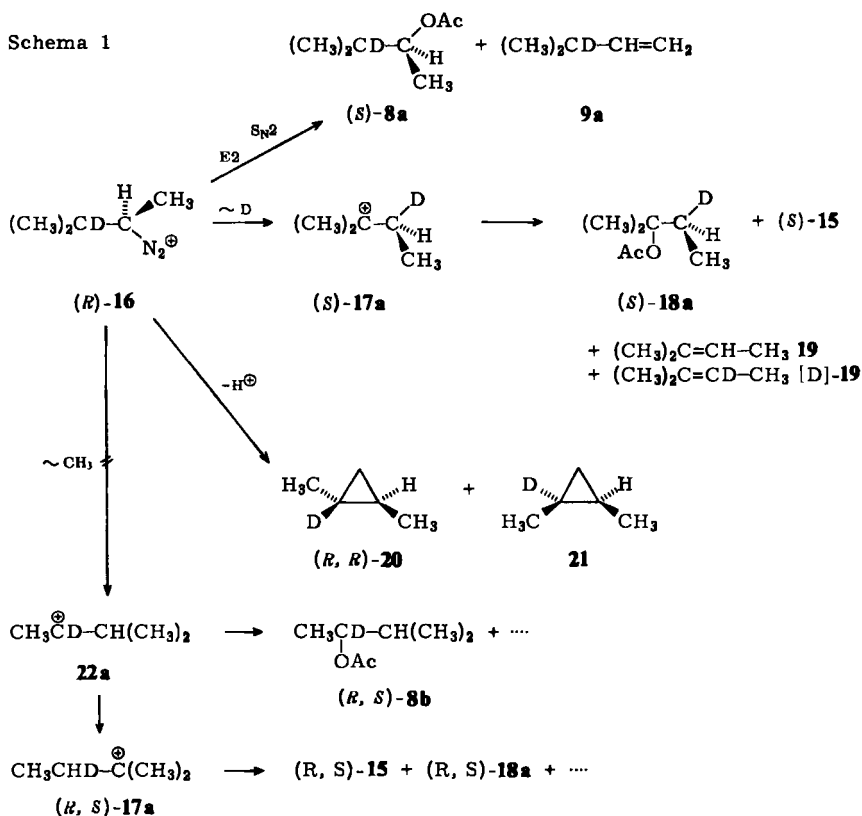
⁹⁾ K. Mislow und M. R. Raban, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3961.

¹⁰⁾ P. G. Stevens, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 4239 (1933).

Die absolute Konfiguration des *trans*-1,2-Dimethylcyclopropans (**20**) wurde für das linksdrehende Enantiomere durch Darstellung aus (*S*)-1-Chlor-2-methylbutan als (*R,R*) ermittelt ¹¹, $[\alpha]_D^{20} = -46.0^\circ$ ($c = 2.72$ in Diglyme). Aus ($-$)-(*R*)-**5** entstand **20** mit erheblicher *Inversion* am chiralen C-Atom, wie dies *Silver* und *Meek* ¹²) bereits bei deuterium-freiem **5** fanden. Unter ähnlichen Bedingungen (Natriumnitrit in Eisessig) beobachteten diese Autoren 57% *Inversion*; unser höherer Wert (ca. 75%) kann mit dem D-Gehalt von **20** zusammenhängen.

Bildungsweise der Reaktionsprodukte

Läßt sich das Ergebnis der Desaminierung von **5** verstehen, wenn man das Diazoniumion **16** als letzte gemeinsame Zwischenstufe betrachtet und annimmt, daß alle Reaktionen (1,2-Verschiebungen, Substitution, Eliminierung) *synchron* mit der Stickstoffabspaltung verlaufen? (Schema 1, Diazonium-Ionen-Hypothese von *Streitwieser* ¹³).



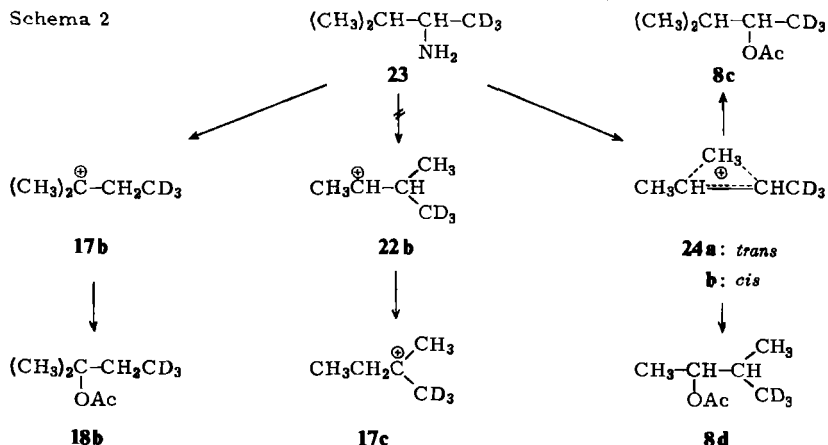
¹¹) W. v. E. Doering und W. Kirmse, *Tetrahedron* **11**, 272 (1960).

¹²) M. S. Silver und A. G. Meek, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3579.

¹³) A. Streitwieser, *J. Org. Chem.* **22**, 861 (1957); A. Streitwieser und W. D. Schaeffer, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2888 (1957).

Die Bildung von teilweise racemischem [3-D]-2-Methyl-1-buten (**15**) und *trans*-1,2-Dimethylcyclopropan (**20**) steht im Widerspruch zu Schema 1. Allerdings könnte die Methylwanderung racemische Produkte liefern, falls sie zu einem „offenen“ [2-D]-3-Methyl-2-butyl-Kation (**22a**) führt und dieses sich weiter in ein *tert*-Amylkation (**17a**) umlagert. Um dies zu prüfen, untersuchten wir die Desaminierung von [1-CD₃]-1,2-Dimethylpropylamin (**23**). Das aus **23** erhaltene 3-Methyl-2-butanol-acetat erwies sich nach NMR-Analyse als ein Gemisch von **8c** und **8d** im Verhältnis 7:3. Methylwanderung erfolgt bei **23** erwartungsgemäß in ähnlichem Ausmaß wie bei **5**. Aus **23** erhaltenes 2-Methyl-2-butanol-acetat (**18b**) trug dagegen Deuterium ausschließlich in 4-Stellung. Die Methylwanderung kann daher *nicht* zu einem „offenen“ Kation **22b** führen, denn dieses müßte sich weiter zu **17c** umlagern. (Z. B. gibt die Desaminierung von 3-Methyl-1-butylamin erhebliche Mengen *tert*-Amylderivate¹⁴⁾, überwiegend durch doppelte 1,2-H-Verschiebung¹⁵⁾.) Als Zwischenstufen, die zwar **8d**, aber nicht **17c** liefern, kommen die methylverbrückten Ionen **24a, b** in Frage.

Schema 2



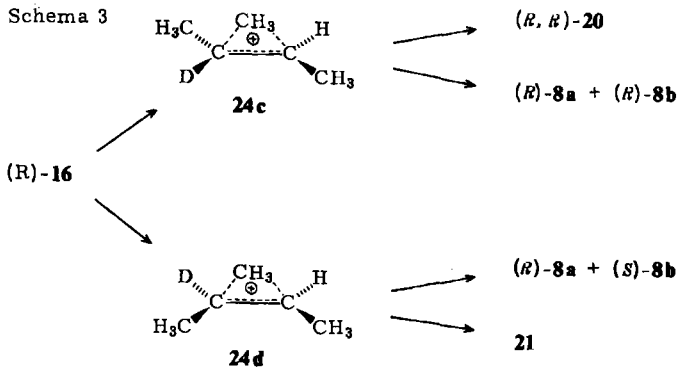
Überträgt man diese Ergebnisse auf den Zerfall von **16**, so scheidet der Weg **16** → **22a** → (*R,S*)-**17a** zur Bildung racemischer Produkte aus. Ersatz von **22a** durch die verbrückten Ionen **24c, d** führt zu folgenden Aussagen: Aus **24c** sollte 3-Methyl-2-butanol-acetat unter Konfigurationserhaltung hervorgehen (**8a** und **8b** im Verhältnis 1:1), **24d** sollte **8a** unter Konfigurationserhaltung und **8b** unter Inversion ergeben.

Da **8a** und **8b** im Verhältnis 3:1 gefunden wurden, können maximal 50% des 3-Methyl-2-butanol-acetats über die verbrückten Ionen **24c, d** entstanden sein. Würden die restlichen 50% durch S_N2-Substitution aus **16** gebildet, so müßte im Gemisch **8a, b** das (*S*)-Enantiomere überwiegen. Tatsächlich überwiegt aber die (*R*)-Form (6%).

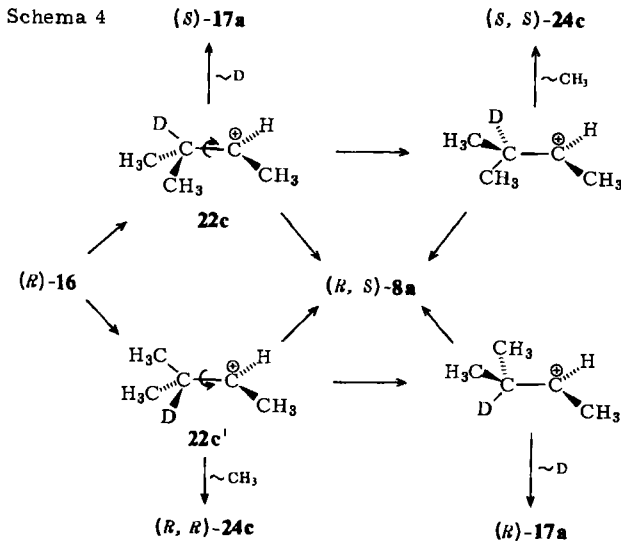
Diese Überlegung fordert ebenso wie die Bildung von teilweise racemischem **15** und **20** ein „offenes“ 3-Methyl-2-butylkation **22c** als erste Zwischenstufe der Desaminierungsreaktion. Parallele Synchronreaktionen des Diazonium-Ions **16** (Schema 1 und 3) können

¹⁴⁾ M. S. Silver, J. Org. Chem. **28**, 1686 (1963).

¹⁵⁾ Y. G. Bundel, I. Y. Levina, A. M. Krzhizhevskii und O. A. Reutov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **181**, 97 (1968) [C. A. **69**, 85961 m (1968)].



die Stereochemie der Produkte nicht erklären. In klassischen Arbeiten zeigten *Benjamin* und *Collins*¹⁶⁾, daß Umlagerungen „offener“ Kationen vorwiegend aus der primär gebildeten Konformation heraus erfolgen, zu einem kleineren Teil nach einer Drehung um 60°. Wanderung der parallel zum p-Orbital an C-2 stehenden C-3-Liganden in den primär gebildeten Konformeren ergibt das gleiche Resultat wie eine Synchron-Umlagerung. Durch Drehung um 60° entstehen jedoch Spiegelbilder der primär gebildeten Konformeren, die zu enantiomeren Produkten führen (Schema 4).



Dieses Konzept macht verständlich, daß die Stereochemie der 1,2-Verschiebungen von der Stabilität des primär gebildeten Kations stärker abhängt als von der wandernden Gruppe. In dieser Arbeit fanden wir 66% Inversion (34% Racemisierung) bei Wasserstoffverschiebung an ein sekundäres C-Atom; *Benjamin* und *Collins*¹⁶⁾ beobachteten

¹⁶⁾ B. M. Benjamin, H. J. Schaeffer und C. J. Collins, J. Amer. Chem. Soc. 79, 6160 (1957); B. M. Benjamin, P. Wilder und C. J. Collins, ebenda 83, 3654 (1961).

76% Inversion bei einer analogen Phenylwanderung. Die früher untersuchte Wasserstoffverschiebung an ein tertiäres Carbokation ergab dagegen nur 30% Inversion⁴⁾.

Instruktiv ist schließlich ein Vergleich der hier beschriebenen Desaminierung von **5** mit der Solvolyse des 3-Methyl-2-butanol-tosylats (**3**). Methylwanderung tritt bei der Solvolyse in Eisessig bei 50°C nur zu 0.9% auf¹⁷⁾ (Desaminierung: 25%). Über 90% der Solvolyseprodukte leiten sich vom *tert*-Amylkation ab (Desaminierung: 37%); Ersatz des 3-H durch D hat einen erheblichen Einfluß auf die Produktverteilung der Solvolyse und bewirkt einen kinetischen Isotopen-Effekt $k_H/k_D = 2.06 \pm 0.08$ (Eisessig, 50°C)¹⁸⁾. Diese Daten sprechen für eine anchimere Beteiligung des Wasserstoffs am Ionisierungsschritt. Ein solcher Effekt liegt bei der Desaminierung offensichtlich nicht vor, wie die geringe Abweichung der Produktverteilung aus **5** und D-freiem Amin zeigt (Tab. 1).

Experimenteller Teil

[3D]-3-Methyl-2-butanol (**2**): Zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid, hergestellt aus 55.4 g (2.28 mol) Magnesium, 324 g (2.28 mol) Methyljodid und 1 Liter Äther tropfte man 134 g (1.83 mol) [2-D]Isobutyraldehyd⁵⁾ in 200 ml Äther und erwärmte anschließend 3 h unter Rückfluß. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 111 g (68%) **2**, Sdp. 28–30°C/20 Torr, n_D^{20} 1.408.

NMR (CCl₄, TMS innerer Standard): $\delta = 0.88$, t, $J \approx 1$ Hz, 6H; 1.08, d, $J = 6.5$ Hz, 3H; 3.23, s, 1H; 3.49, q, $J = 6.5$ Hz, 1H.

[2-D]-1,2-Dimethylpropylamin (**5**): Aus **2** wurde mit *p*-Toluolsulfochlorid/Pyridin das Tosylat **3** hergestellt^{3a, 17, 18)}. 133 g (0.54 mol) **3** in 1.5 Liter Dimethylsulfoxid und eine gesätt. wäbr. Lösung von 35.1 g (0.54 mol) Natriumazid wurden 2 h auf 75°C erwärmt, mit 9 Liter Wasser verdünnt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther bei leicht vermindertem Druck entfernt. Das zurückbleibende rohe Azid **4** (52.4 g = 86%) tropfte man sehr langsam zu einer Suspension von 69.7 g (1.84 mol) Lithiumalanat in 600 ml Äther, rührte weitere 12 h bei Raumtemp., zersetzte vorsichtig mit 75 ml Methanol und 150 ml Wasser, dekantierte vom Aluminiumhydroxid-Niederschlag und wusch diesen mehrmals mit Äther aus. Nach Trocknen der Ätherphase über Kaliumcarbonat wurde der größte Teil des Äthers über eine 50-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand an einer 30-cm-Spaltrohr-Kolonnen fraktioniert. Ausb. 24.6 g (45%) **5**, Sdp. 84–85°C, n_D^{18} 1.4092, Lit.⁶⁾ (für das D-freie Amin) Sdp. 84–87°C, n_D^{18} 1.4096.

(*R*)-[2-D]-1,2-Dimethylpropylamin ((*R*)-**5**): Weinsaures **5**, dargestellt aus 25 g **5** und 43.2 g (+)*R*)-Weinsäure in 380 ml Methanol, wurde nach Lit.⁶⁾ durch zwölfmaliges Umkristallisieren aus Methanol getrennt; Ausb. 24 g (70%) (*R*)-**5**-Tartrat. Hieraus wurde das Amin mit 30proz. Kalilauge freigesetzt, in Äther aufgenommen und durch Destillation an einer 30-cm-Spaltrohr-Kolonnen rein erhalten, $\alpha_D^{24} = -3.49^\circ$ (unverd., $l = 1$ dm), $[\alpha]_D^{24} = -4.64^\circ$ (unverd.).

Die Darstellung von (+)- α -Methoxy- α -(trifluormethyl)phenylelessigsäurechlorid (**6**) und seine Umsetzung mit **5** bzw. (*R*)-**5** folgte Lit.⁷⁾. Die ¹⁹F-NMR-Signale der diastereomeren Amide **7**, Schmp. (roh) 81–85°C, (in CHCl₃, Hexafluorbenzol innerer Standard) lagen bei 93.357 und 93.579 ppm. Das Intensitätsverhältnis betrug bei **7** aus **5** 50:50, bei **7** aus (*R*)-**5** 97.5:2.5. Die enantiomere Reinheit von (*R*)-**5** war demnach 95%.

¹⁷⁾ A. J. Finlayson und C. C. Lee, Can. J. Chem. **37**, 940 (1959).

¹⁸⁾ S. Winstein und J. Takahashi, Tetrahedron **2**, 316 (1958).

Desaminierung von (R)-5: Zu 3.52 g (40 mmol) (R)-5 in 70 ml Eisessig tropfte man bei 50°C langsam 4.53 g (44 mmol) n-Butylnitrit. Das Reaktionsgefäß war über einen Rückflußkühler (40°C) und ein Absorptionsrohr mit gepulvertem Natriumhydroxid mit zwei Kühlfallen (-75°C) verbunden. Vor Beginn der Reaktion und nach dem Ende der Gasentwicklung (ca. 1.5 h) leitete man einen langsamen Stickstoffstrom durch die Apparatur. Nach Auswiegen des Kondensats in den Kühlfallen wurde die Zusammensetzung durch Gaschromatographie bestimmt: Fraktometer F 7 (Perkin-Elmer), 6.5-m-Säule mit 20% β,β -Oxydipropionitril auf Chromosorb P, 20°C, 45 ml Helium/min. Retentionszeiten: 9 7.6; 20 8.5; 15 11.1; 21 12.5; 19 14.3 min. Zur präparativen Abtrennung wurde am Fraktometer F 21 mit einer 12-m-Säule (wie oben) unter Eiskühlung mit 50–55 ml Stickstoff/min gearbeitet. Bei Einspritzmengen von ca. 0.1 ml ließ sich damit eine vollständige Trennung aller Komponenten erreichen. Ergebnisse vgl. Tab. 1.

Zur Aufarbeitung der essigsäuren Lösung wurde mit 40 ml Pentan überschichtet und unter Eiskühlung vorsichtig mit 30proz. Natronlauge neutralisiert. Man trennte die Pentan-Schicht ab, extrahierte noch zweimal mit je 20 ml Pentan, trocknete die vereinigten Pentan-Phasen über Natriumsulfat und destillierte das Pentan über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen ab. Analytische Gaschromatographie: Fraktometer F 7, 2-m-K-Säule (Polypropylyenglycol), 60°C, 48 ml Helium/min. Retentionszeiten: 18 13.1; 8 17.1; n-Butylacetat 20.8 min. Die Ausbeutebestimmung erfolgte mit n-Amylacetat als innerem Standard.

Bei der präparativen Abtrennung erwies sich das n-Butylacetat (aus n-Butylnitrit entstanden) als störend. 18 konnte von 8 und n-Butylacetat am Varian 90-P mit einer 6-m-PMPE-Säule (Poly-m-phenyläther) bei 70°C, 150 ml Helium/min abgetrennt werden; die Trennung von 8 und n-Butylacetat gelang unter den gleichen Bedingungen mit einer 6-m-DEGS-Säule (Diäthylenglycolsuccinat). Drehwerte s. Tab. 1.

[1-CD₃]-1,2-Dimethylpropylamin (23): Die Darstellung und Desaminierung folgte den Angaben für 5, wobei man von [D₃]Methyljodid und Isobutyraldehyd ausging. Während der Synthese anfallendes [1-CD₃]-3-Methyl-2-butanol zeigte <2% der normalen 1-H-Intensität im NMR-Spektrum, aus der Desaminierung von 23 erhaltenes 3-Methyl-2-butanol-acetat (8) dagegen 30%. Das 1-H-Signal des Desaminierungsprodukts 18b betrug <3% des undeutierten 18.

Tab. 2. Massenspektren der Desaminierungsprodukte von 5 (Varian MAT CH5)
(Mittelwerte von 5 Messungen)

Kohlenwasserstoffe (11.5eV, keine M – 1-Peaks)

m/e	69	70	71	72
2-Methyl-1-buten	—	100	5.17	—
15	—	3.12	100	5.11
2-Methyl-2-buten	—	100	5.71	—
19	—	81.4	100	4.97
9	—	3.74	100	5.80

Acetate (70eV, M – 15-Bereich)

m/e	114	115	116	117
2-Methyl-2-butanol-acetat	—	100	6.54	—
18	—	3.06	100	6.54
3-Methyl-2-butanol-acetat	—	100	6.58	—
8	—	3.20	100	6.67