

Stereochemie aliphatischer Carbokationen, 15<sup>1)</sup>

## Umlagerungen in 2-Arylalkyl-Systemen

Wolfgang Kirmse\*, Bernd-Rainer Günther und Karin Loosen

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 11. Oktober 1979

Phenylverschiebungen von sekundären an primäre C-Atome verlaufen mit praktisch vollständiger Inversion am Ausgangspunkt, gleichgültig, ob sie durch Solvolyse des Arylsulfonats **25** oder durch Desaminierung der Amine **12**, **17**, **26** und **43** induziert werden. Folgeumlagerungen (Ph, CH<sub>3</sub> und Ph, H) sind ebenfalls stereo- und regiospezifisch. Diese Ergebnisse sprechen deutlich für das Auftreten von Phenonium-Ionen. Im Gegensatz dazu führen die konkurrierenden Alkylverschiebungen aus der Benzylposition an ein primäres C-Atom (nur bei Desaminierung) zu einem geringen Überschuß an Inversion (Me 27%, Et 13%, iPr 20%, tBu 3%). Offensichtlich sind Benzylkationen die vorherrschenden Zwischenstufen.

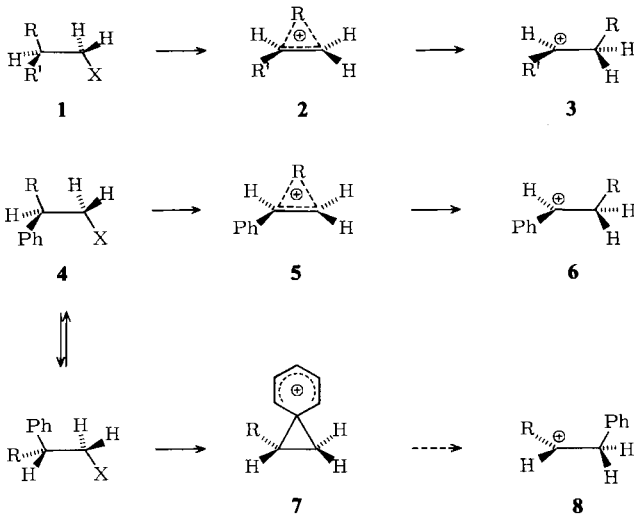
### Stereochemistry of Aliphatic Carbocations, 15<sup>1)</sup> Rearrangements in 2-Arylalkyl Systems

Phenyl shifts from secondary to primary carbon proceed with virtually complete inversion at the migration origin, regardless whether they are induced by solvolysis of the aryl sulfonate **25** or by deamination of the amines **12**, **17**, **26**, and **43**. Sequential rearrangements (Ph, CH<sub>3</sub> and Ph, H) are likewise stereo- and regiospecific. These results strongly support the intervention of phenonium ions. In contrast, the competitive alkyl shifts (deamination only) from benzylic to primary carbon produce but a small excess of inversion (Me 27%, Et 13%, iPr 20%, tBu 3%). Obviously, benzyl cations are the predominant intermediates.

In einer vorausgehenden Arbeit<sup>1)</sup> untersuchten wir Alkylverschiebungen von sekundären an primäre C-Atome im Hinblick auf ihre Stereochemie und die Natur der kationischen Zwischenstufen. Überwiegende, aber unvollständige Inversion am Ausgangspunkt der Umlagerungen (Me 70%, Et 62–64%, nPr 65%, iPr 64%, tBu 55%) sprach dafür, daß den offenen, sekundären Kationen **3** weniger stabile, jedoch abfangbare, verbrückte Ionen **2** vorgelagert sind. Die (geringe) Abhängigkeit der Stereochemie von der Art des wandernden Alkylrests schien mit einer rein konformativen Deutung wenig gut vereinbar.

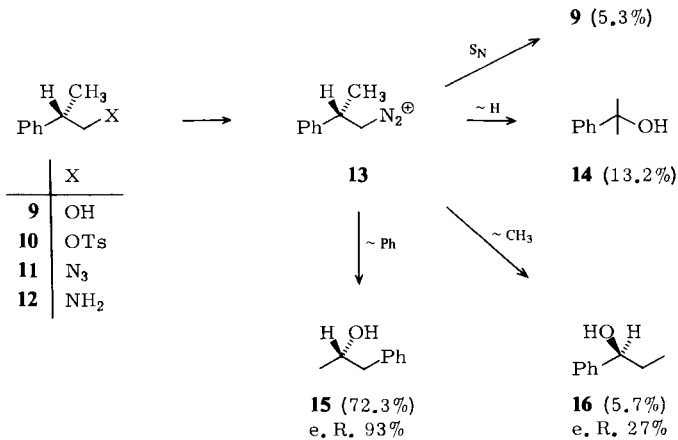
Falls unsere Interpretation zutrifft, sollten bei Alkylverschiebungen in 2-Phenylalkylsystemen **4** die verbrückten Ionen **5** noch mehr gegenüber den offenen Ionen **6** zurücktreten. Alle Argumente für eine größere Stabilität von **3** im Vergleich zu **2**<sup>1)</sup> gelten – wegen der erhöhten Ladungsstabilisierung durch Phenyl – für **5** und **6** in verstärktem Maße. Anders ist die Situation für die konkurrierende Phenylwanderung; hier ist

die Öffnung der delokalisierten Phenonium-Ionen **7** zu sekundären 2-Arylalkyl-Kationen **8** wenig wahrscheinlich.



### 1. Desaminierung von (*S*)-2-Phenylpropylamin (**12**)

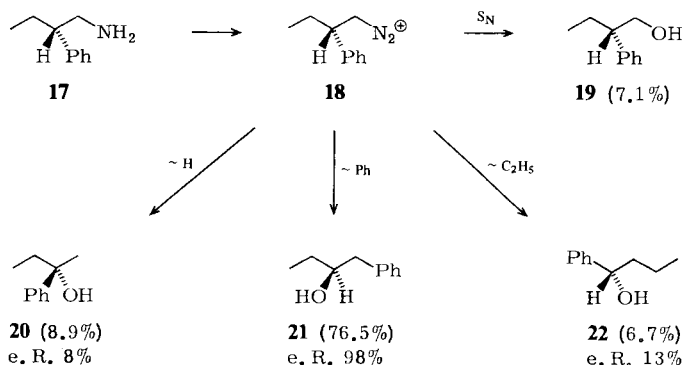
Ausgehend von (*S*)-2-Phenylpropanol (**9**)<sup>2)</sup> (zur Konfiguration siehe Lit.<sup>3)</sup>) erhielten wir über das Tosylat **10** und Azid **11** (*S*)-2-Phenylpropylamin (**12**). Die Desaminierung von **12** mit Natriumnitrit in wäßriger Perchlorsäure (pH 3.5) unterhalb der kritischen Micellkonzentration ( $cmc = 0.25 \text{ mol/l}$ ) ergab durch direkte Substitution **9** (5.3%), durch 1,2-H-Verschiebung 2-Phenyl-2-propanol (**14**) (13.2%), durch Phenylwanderung 1-Phenyl-2-propanol (**15**) (72.3%) und durch Methylwanderung 1-Phenyl-1-propanol (**16**) (5.7%). Die vorherrschende Phenylwanderung wird durch konformative Effekte und die Ausbildung einer relativ stabilen Zwischenstufe (**7**) begünstigt. **15** und **16** ent-



standen mit überwiegender Inversion am Ausgangspunkt der Umlagerung; die enantiomere Reinheit betrug jedoch bei **15** 93%, bei **16** nur 27%. Erwartungsgemäß leitet sich **15** überwiegend von einem Phenonium-Ion **7** ab, **16** von einem offenen Kation **6**.

## 2. Desaminierung von (*S*)-2-Phenylbutylamin (**17**)

Die Umsetzung von **17** mit salpetriger Säure haben wir bereits früher untersucht<sup>4)</sup>, jedoch mit schlechteren Trennmethode und ohne Berücksichtigung der kritischen Micellkonzentration (*cmc*). Unterhalb der *cmc* erhielten wir jetzt Ergebnisse, die denen der Desaminierung von **12** weitgehend entsprechen (Formelschema). 1-Phenyl-1-butanol (**22**), das Produkt der Ethylwanderung, wies mit 13% (*S*)-Überschuß eine noch geringere enantiomere Reinheit auf als **16**. Die Phenylwanderung **18** → **21** verlief mit praktisch vollständiger Inversion.

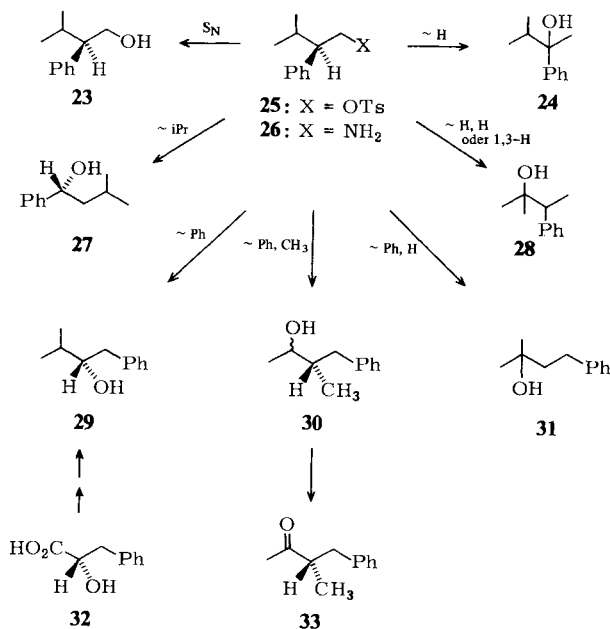


## 3. Solvolyse von (*R*)-3-Methyl-2-phenylbutyltosylat (**25**) und Desaminierung von (*R*)-3-Methyl-2-phenylbutylamin (**26**)<sup>5)</sup>

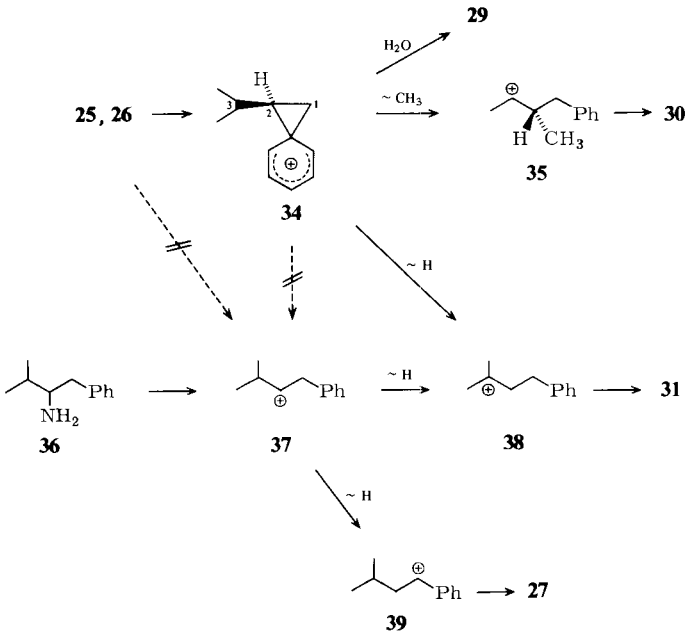
Im 3-Methyl-2-phenylbutyl-System treten neben einfachen 1,2-Verschiebungen auch Mehrfach-Umlagerungen auf. Zum Verständnis dieser Reaktionen erwies es sich als vorteilhaft, außer Diazonium-Ionen auch Sulfonsäureester zur Erzeugung der Carbokationen heranzuziehen. Das Tosylat **25** des (*R*)-3-Methyl-2-phenyl-1-butanol (**23**)<sup>6)</sup> wurde in wäßrigem Dioxan bei 80°C in Gegenwart von 2,6-Lutidin solvolysiert. Wie Tab. 1 zeigt, dominiert hier die Phenylwanderung mit ihren Folgereaktionen. Direkte Substitution zu **23** und 1,2-H-Verschiebung zu **24** wurden in sehr geringem Umfang beobachtet; Isopropylwanderung fand nicht statt. Das Produktspektrum ist bedingt durch Nachbargruppenbeteiligung des Phenylrests im Ionisierungsschritt, die für 2-Arylalkyltosylate durch kinetische und stereochemische Studien eindeutig nachgewiesen ist<sup>7)</sup>.

3-Methyl-1-phenyl-2-butanol (**29**), das Produkt der Phenylwanderung, und 3-Methyl-4-phenyl-2-butanol (**30**), entstanden durch eine Folge von Phenyl- und Methylverschiebung, wurden mit  $\geq 95\%$  Inversion an C-3 gebildet. Die Konfiguration von (–) (*S*)-**29** bestimmten wir durch Korrelation mit (*S*)-2-Hydroxy-3-phenylpropionsäure (**32**)<sup>8)</sup> (s. exp. Teil), die Konfiguration an C-3 von **30** durch Oxidation zu (*S*)-3-Methyl-4-phenyl-2-butanon (**33**)<sup>9)</sup>. Die Zuordnung der Diastereomeren von **30** beruht auf der

Darstellung von **30e** (= *2RS,3RS*) aus *trans*-2,3-Dimethyloxiran und Benzyl lithium<sup>10)</sup>, sowie auf den relativen Retentionszeiten<sup>11)</sup>. Präparativ konnten **30e** und **30t** weder voneinander noch von **23** vollständig getrennt werden. Gaschromatographie diastereomerer Ester<sup>12,13)</sup> ermöglichte jedoch die Bestimmung der enantiomeren Reinheit. In abgetrenntem (*S*)-**29** konnte NMR-spektroskopisch mit chiraalem Verschiebungsreagens kein Enantiomeres nachgewiesen werden; GC der *N*-Trifluoracetyl-(*S*)-prolylester<sup>13)</sup> ergab eine enantiomere Reinheit von  $97 \pm 2\%$ .



Die Produkte **29**–**31** leiten sich vom Phenonium-Ion **34** ab; **29** durch Lösungsmittelangriff, **30** und **31** durch Methyl- bzw. Wasserstoffverschiebung von C-3 nach C-2. Dies sind „fortschreitende“ Umlagerungen, in denen der wandernde Rest den Dreiring von **34** unter Inversion an C-2 öffnet. Konfiguration und enantiomere Reinheit von **30** entsprechen der von **29** (an die Stelle des offenen Kations **35** kann eine methylverbrückte Zwischenstufe treten; da C-3 achiral ist, läßt sich die Stereochemie am Ausgangspunkt der Methylwanderung nicht untersuchen). Entstände durch Phenylwanderung aus **25** ein offenes 3-Methyl-1-phenyl-2-butyl-Kation (**37**), dann sollte neben der „fortschreitenden“ H-Verschiebung zu **31** auch eine „rückschreitende“ H-Verschiebung zu **27** eintreten. Auf dem Weg zu **31** wird ein tertiäres Kation **38**, auf dem Weg zu **27** ein Benzylkation **39** durchlaufen, so daß beide H-Verschiebungen mit einem Energiegewinn verbunden sind. Tatsächlich erhielten wir bei direkter Erzeugung des Kations **37** durch Desaminierung von 1-Benzyl-2-methylpropylamin (**36**) die Alkohole **31** und **27** im Verhältnis 2:1. Das Fehlen von **27** unter den Solvolyseprodukten von **25** spricht daher – ebenso wie die Stereochemie – gegen ein offenes Kation **37** als Zwischenstufe.



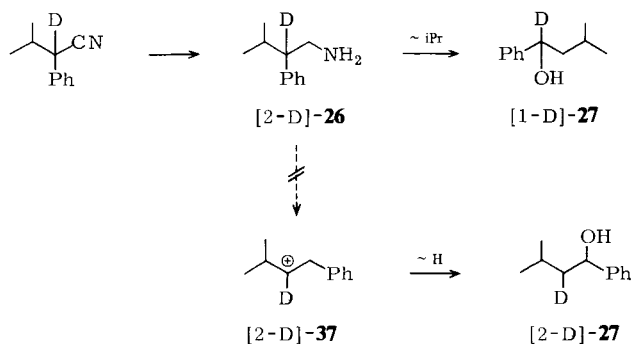
Tab. 1. Produktverteilung (Alkohole = 100%)<sup>a)</sup> der Solvolyse von **25** und der Desaminierung von **26**

Produkte	<b>25</b>		<b>26</b>		<b>36</b>
	% Ausb.	% e. R. <sup>b)</sup>	% Ausb.	% e. R. <sup>b)</sup>	% Ausb.
<b>23</b>	3.8		3.9		—
<b>24</b>	1.5		18.4	6	—
<b>27</b>	—		13.4	20	16.1
<b>28</b>	—		1.4		—
<b>29</b>	62.9	97	49.9	98	33.1
<b>30 e</b>	9.1	95	2.6	98	5.8
<b>30 t</b>	11.8	95	3.3	99	7.6
<b>31</b>	10.9		7.1		37.4

<sup>a)</sup> Alkene (aus **25** 12%, aus **26** 3%, aus **36** 14%) wurden nicht näher untersucht. — <sup>b)</sup> Enantiomere Reinheit, ermittelt durch GC diastereomerer Ester.

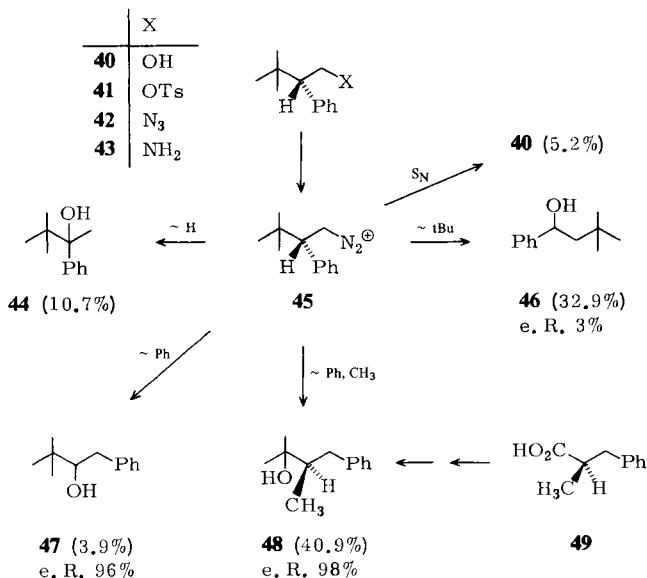
Gelten diese Argumente auch für die Desaminierung von 3-Methyl-2-phenylbutylamin (**26**)? Wie Tab. 1 zeigt, ergab **26** 18% des H-Verschiebungsprodukts **24** (gegen 1.5% aus **25**) und 13% **27**, das aus **25** nicht erhalten wurde. Die geringe Selektivität aliphatischer Diazonium-Ionen bei Umlagerungen ist lange bekannt<sup>14-17)</sup> und geht auf die hohe Austrittstendenz des Stickstoffs zurück (geringe Nachbargruppenbeteiligung). Daher überrascht es nicht, daß bei der Desaminierung von **26** die Isopropylwanderung mit der Phenylwanderung zu konkurrieren vermag. Trotzdem war zu prüfen, ob nicht ein Teil des 3-Methyl-1-phenyl-1-butanol (**27**) auf dem Weg über **37** und **39** entstanden war.

Wir deuterierten 3-Methyl-2-phenylbutyronitril durch H/D-Austausch in 2-Stellung, reduzierten mit Lithiumalanat und desaminierten [2-D]-**26**. Bei der Massenspektrometrie des so erhaltenen [D]-**27** fanden wir das gesamte Deuterium im Fragment  $\text{Ph}-\text{CH}=\text{OH}^+$  ( $m/e = 107$ ), d. h. in der 1-Stellung von **27**. Damit ist gezeigt, daß auch bei der Desaminierung von **26** keine „rückschreitende“ H-Verschiebung stattfindet und kein offenes Kation **37** auftritt. Die hohe enantiomere Reinheit die Herkunft der Produkte **29** und **30** aus dem Phenonium-Ion **34**. Die Isopropylwanderung **26**  $\rightarrow$  **27** erfolgt zwar mit überwiegender Inversion, doch war die enantiomere Reinheit von **27** (ca. 20%) ähnlich gering wie bei den oben beschriebenen Methyl- und Ethylwanderungen.



#### 4. Desaminierung von (S)-3,3-Dimethyl-2-phenylbutylamin (**43**)

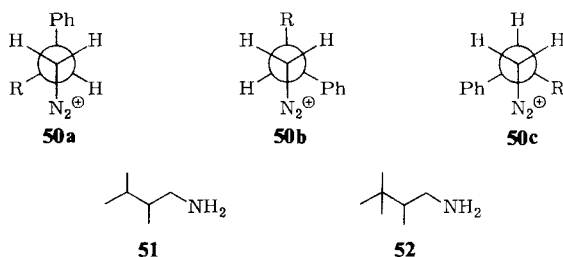
Wir erhielten **43** aus (S)-3,3-Dimethyl-2-phenyl-1-butanol (**40**)<sup>18</sup> in gewohnter Weise über **41** und **42**. Bei der Desaminierung von **43** fällt der hohe Anteil an Alkylverschie-  
bung über **41** und **42**. Bei der Desaminierung von **43** fällt der hohe Anteil an Alkylverschie-



bung **45** → **46** auf. Ferner hat die Folge von Phenyl- und Methylverschiebung, **45** → **48**, hier den Vorrang gegenüber der einfachen Phenylwanderung, **45** → **47**. Die enantiomere Reinheit der Reaktionsprodukte wurde durch Gaschromatographie der diastereomeren (*S*)-2-Acetoxypropionsäureester bestimmt. Die Konfiguration haben wir nur für **48** durch Korrelation mit (*R*)-2-Methyl-3-phenylpropionsäure (**49**)<sup>19</sup> festgelegt. Für **47** nehmen wir an, daß die Phenylwanderung wie in allen bisher untersuchten Beispielen mit Inversion am Ausgangspunkt verlief. 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butanol (**46**), das Produkt der *tert*-Butylwanderung, war nahezu racemisch, so daß der Konfiguration hier keine große Bedeutung zukommt.

## 5. Diskussion

Vergleicht man die Produktverteilung der hier untersuchten Desaminierungsreaktionen, so fällt eine Zunahme der Alkylverschiebung (und gleichzeitige Abnahme der Phenylwanderung) mit zunehmender Raumerfüllung des Alkylrests auf (Tab. 2). Die wahrscheinlichste Ursache sind Veränderungen im Konformeren-Gleichgewicht der Amine bzw. Diazonium-Ionen. Die Rangfolge **50a** > **50b** für Stabilität und Gleichgewichtskonzentration der Konformeren wird mit steigendem Raumbedarf von R zumindest abgeschwächt.



Tab. 2. Reaktionswege der 2-Arylalkandiazonium-Ionen (%<sup>a</sup>)

Amin	Alkyl	S <sub>N</sub>	~ H	~ Alkyl	~ Phenyl <sup>b</sup>
<b>12</b>	CH <sub>3</sub>	5.3	13.2	5.7	72.3
<b>17</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7.1	8.9	6.7	76.5
<b>26</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.9	18.4	13.4	62.9
<b>43</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5.2	10.7	32.9	44.8

<sup>a</sup>) Differenzen zu 100% = nicht identifizierte Produkte. – <sup>b</sup>) Einschließlich Folgereaktionen.

Tab. 3. Anteil der Folgeumlagerungen

Amin	R	~ R	~ R,H	~ R,CH <sub>3</sub>
<b>26</b>	Ph	49.9	7.1	5.9
<b>51</b> <sup>1)</sup>	CH <sub>3</sub>	2.4	9.7	1.9
<b>43</b>	Ph	3.9		40.9
<b>52</b> <sup>1)</sup>	CH <sub>3</sub>	0.15		8.9

Aufgrund dieses Arguments erwartet man auch eine Destabilisierung von **50c** und damit eine Abnahme der H-Verschiebung durch Vergrößerung von R. Ein solcher Effekt ist in Tab. 2 nicht zu erkennen, möglicherweise deshalb, weil das Ausmaß der H-Verschiebung nicht korrekt wiedergegeben wird. Die durch H-Verschiebung gebildeten tertiären Carbokationen neigen besonders stark zur Eliminierung, Alkene (bis zu 15% der Alkoholfraktion) sind aber in unserer Produktanalyse nicht erfaßt.

Phenylwanderungen von sekundären an primäre C-Atome verlaufen über Phenonium-Ionen als produktbestimmende Zwischenstufen. Hierfür spricht die praktisch vollständige Inversion am Ausgangspunkt und die Regioselektivität der Folgeumlagerungen. Diese Befunde sind unabhängig davon, ob die Phenylwanderung durch Diazonium-Zerfall oder durch Solvolyse von Sulfonsäureestern induziert wird. Erwartungsgemäß ist die Verbrückung durch Phenyl effektiver als die durch Alkyl<sup>1)</sup>. Die höhere Stabilität der Phenonium-Ionen kommt auch im geringeren Anteil der Folgeumlagerungen zum Ausdruck (Tab. 3). Während bei der Desaminierung von **26** nur 21% der Phenonium-Ionen **34** unter erneuter H- oder CH<sub>3</sub>-Verschiebung reagieren, machen die Folgeumlagerungen der Methylverschiebung im analog konstituierten Amin **51** 83% aus<sup>1)</sup>. Die Grenzen der Phenyl-Verbrückung werden erst erreicht, wenn C-2 tertiär<sup>20)</sup> oder durch eine Alkoxygruppe substituiert ist<sup>21)</sup>.

Bei Alkylverschiebungen von einer Benzylposition an ein primäres C-Atom (**4** → **6**) ist die überschüssige Inversion am Ausgangspunkt (Me 27%, Et 13%, iPr 20%, tBu 3%) deutlich geringer als in reinen Alkylsystemen (**1** → **3**) (Me 70%, Et 62–64%, iPr 64%, tBu 55%)<sup>1)</sup>. Wie schon ausgeführt<sup>1)</sup>, ist der Einfluß des wandernden Alkylrests mit einer rein konformativen Interpretation schwer vereinbar. Die Ergebnisse bestätigen unsere Vorstellung, wonach die überschüssige Inversion durch alkyverbrückte Zwischenstufen verursacht wird, die konkurrierend in offene Kationen übergehen. Benzylkationen dominieren bei den Alkylverschiebungen in 2-Arylalkyl-Systemen.

## Experimenteller Teil

(*S*)-2-Phenylpropylamin (**12**): Durch Methylierung von Phenylacetonitril und anschließende Hydrolyse<sup>22)</sup> erhielten wir 2-Phenylpropionsäure. Die Racematspaltung mit Strychnin ist in Lit.<sup>23,24)</sup> beschrieben; sie gelang auch mit dem ungiftigen 1-Phenylethylamin. Nach 3 Kristallisationen des (*S*)(+)-1-Phenylethylamin-Salzes aus Ethanol/Wasser (1:1) zeigte die zurückgewonnene 2-Phenylpropionsäure  $[\alpha]_D^{20} = 66.5^\circ$  ( $c = 2.97$  in Ethanol) und besaß im Vergleich zum Literaturwert<sup>23)</sup>  $[\alpha]_D^{20} = 81.1^\circ$  ( $c = 3.11$  in Ethanol) eine enantiomere Reinheit von 82.0%. Reduktion mit Lithiumalanat ergab 2-Phenyl-1-propanol (**9**),  $[\alpha]_D^{20} = -12.32^\circ$  (unverd.), enantiomere Reinheit 81.3% im Vergleich zum Literaturwert<sup>2)</sup>  $[\alpha]_D^{20} = -15.16^\circ$  (dieses Präparat wurde durch Racematspaltung des sauren Phthalats gewonnen). GC der (*S*)-2-Acetoxypropionsäureester<sup>12)</sup> ergab eine enantiomere Reinheit von 82.6%. (+)-2-Phenylpropionsäure besitzt nach Lit.<sup>25,26)</sup>, (–)-**9** nach Lit.<sup>3)</sup> (*S*)-Konfiguration.

7.2 g (50 mmol) (*S*)-**9** setzte man mit 10 g (55 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 90 ml Pyridin zum Tosylat **10** um (Rohausb. 10.6 g = 73%), das mit 4.1 g (60 mmol) Natriumazid in 150 ml Dimethylsulfoxid (20 h bei 80°C) 5.2 g (88%) rohes Azid **11** ergab. Die Reaktion von **11** mit 1.2 g (40 mmol) Lithiumalanat in 40 ml Ether lieferte 3.4 g (78%) (*S*)-**12**, Sdp. 99–100°C/20 Torr,  $[\alpha]_D^{20} = -3.68^\circ$  (unverd.),  $cmc = 0.25$  mol/l in verd. Perchlorsäure (pH 3.5). (*S*)-**12** wurde in



Lit.<sup>27)</sup> durch Racematspaltung mit unbekannter enantiomerer Reinheit und Konfiguration dargestellt.

2.3 g (0.02 mol) (*S*)-**12** in 200 ml verd. Perchlorsäure (pH 3.5) wurden mit 1.8 g (0.026 mol) Natriumnitrit in 15 ml Wasser umgesetzt, wobei man den pH-Wert durch Zugabe von 4.8 ml 2 *N* HClO<sub>4</sub> konstant hielt. Nach Ende der Gasentwicklung schüttelte man mit Ether aus, wusch mit 1 *N* HClO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und behandelte zur Entfernung von Salpetrigsäureestern mit Lithiumalanat. GC: 45-m-Kapillarsäule, belegt mit Carbowax + KOH, 140 °C. Retentionszeiten (min): **14** 18.8, **15** 22.7, **16** 27.5, **9** 33.1. Durch präparative GC (6-m-Säule mit 20% Carbowax und 3% KOH auf Chromosorb W, 100 °C) wurden die Alkohole mit einer Reinheit > 99% isoliert. **9**,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -12.31^\circ$  (unverd.), entsprach dem Präparat, das zur Synthese von **12** eingesetzt wurde. **15**,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 21.59^\circ$  (unverd.), zeigte im Vergleich zum Literaturwert<sup>28)</sup>  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 28.30^\circ$  eine enantiomere Reinheit (e. R.) von 76.3%, korrigiert mit der e. R. von **12** 92.4%. GC der (*S*)-2-Acetoxypropionsäureester<sup>12)</sup> (47-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 140 °C, (*R*) 95 min, (*S*) 102 min), ergab eine e. R. von 92.7%. (+)-**15** besitzt nach Lit.<sup>29)</sup> (*S*)-Konfiguration. **16**,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -9.26^\circ$  (unverd.), zeigte im Vergleich zum Literaturwert<sup>30)</sup>  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 40.8^\circ$  eine e. R. von 22.7%, korrigiert mit der e. R. von **12** 27.5%. GC der (*S*)-2-Acetoxypropionsäureester (40-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 120 °C, (*R*) 127 min, (*S*) 131 min), ergab eine e. R. von 27.2%. (-)-**16** besitzt nach Lit.<sup>31)</sup> (*S*)-Konfiguration.

(*S*)-2-Phenylbutylamin (**17**): Racematspaltung von 2-Phenylbuttersäure<sup>32)</sup> durch fünfmalige Kristallisation des Cinchonidin-Salzes aus Ethanol/Wasser (1:1) ergab ein Präparat mit  $\alpha_{\text{D}}^{23} = 95.1^\circ$  (unverd., *l* = 1 dm), e. R. 98.5% im Vergleich zum Literaturwert<sup>33)</sup>  $\alpha_{\text{D}}^{24} = 96.5^\circ$ . Die gleiche e. R. fanden wir durch Curtius-Abbau zu 1-Phenylpropylamin und GC der *N*-Trifluoracetyl-(*S*)-prolylamide<sup>13)</sup> (47-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 110 °C; (*R*) 160 min, (*S*) 172 min). (+)-2-Phenylbuttersäure besitzt nach Lit.<sup>34)</sup> (*S*)-Konfiguration. Reduktion mit Lithiumalanat ergab (*S*)-2-Phenyl-1-butanol (**19**),  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 19.03^\circ$  (unverd.), e. R. 97.8% im Vergleich zum Literaturwert<sup>35)</sup>  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 19.45^\circ$ ; e. R. 97.4% nach GC der (*S*)-2-Acetoxypropionsäureester (40-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 120 °C; (*R*) 435 min, (*S*) 455 min). Über Tosylat und Azid erhielten wir mit 73% Ausb. **17**,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 4.32^\circ$  (unverd.), e. R. 94.7% im Vergleich zum Literaturwert<sup>36)</sup>  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 4.56^\circ$  (während der Synthese erfolgt keine Racemisierung, wie die e. R. des Desaminierungsprodukts **19** zeigt. Der Literatur-Drehwert von **17** dürfte etwas zu hoch sein).

1.49 g (0.01 mol) **17** wurden in 100 ml verd. Perchlorsäure (pH 3.5) mit 0.9 g Natriumnitrit in 7 ml Wasser umgesetzt und wie bei **12** aufgearbeitet (*c*<sub>A</sub> = 0.1 mol/l, *cmc* = 0.23 mol/l). GC: 45-m-Kapillarsäule, belegt mit Carbowax + KOH, 140 °C. Retentionszeiten (min): **20** 20.6, **21** 26.5, **22** 33.3, **19** 36.0. Durch präparative GC (6-m-Säule mit 20% Carbowax und 3% KOH auf Chromosorb W, 140 °C) wurden die Alkohole mit einer Reinheit > 99% isoliert. **19**,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 19.01^\circ$ , entsprach dem Präparat, das zur Synthese von **17** eingesetzt wurde. 2-Phenyl-2-butanol (**20**),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -1.46^\circ$  (unverd.), zeigte im Vergleich zum Literaturwert<sup>37)</sup>,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 18.45^\circ$ , eine e. R. von 7.9%. Die GC-Trennung diastereomerer Ester gelang nicht. (-)-**20** besitzt nach Lit.<sup>34)</sup> (*S*)-Konfiguration. 1-Phenyl-2-butanol (**21**),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 33.45^\circ$  (unverd.) zeigte im Vergleich zum Literaturwert<sup>38)</sup>,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 34.5^\circ$ , eine e. R. von 97.0%. GC der (*S*)-2-Acetoxypropionsäureester (40-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 120 °C; (*R*) 353 min, (*S*) 375 min) ergab eine e. R. von 95.3%. (+)-**21** besitzt nach Lit.<sup>39)</sup> (*S*)-Konfiguration. 1-Phenyl-1-butanol (**22**),  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -5.69^\circ$  (*c* = 6 in Benzol), zeigte im Vergleich zum Literaturwert<sup>40)</sup>,  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = 45.9^\circ$ , eine e. R. von 12.4%. GC der (*S*)-2-Acetoxypropionsäureester (40-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 130 °C; (*R*) 66 min, (*S*) 69 min) ergab eine e. R. von 13.0%. (-)-**22** besitzt nach Lit.<sup>40)</sup> (*S*)-Konfiguration. Die Stereochemie der Umlagerungen folgt aus der angegebenen e. R. der Produkte durch Korrektur mit der e. R. von **17** (98.5%).

(*R*)-3-Methyl-2-phenylbutylosylat (**25**): Racematspaltung von 3-Methyl-2-phenylbuttersäure<sup>41</sup>) mit (+)-1-Phenylethylamin ergab die (*R*)-Form mit 40% Ausb.,  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -62.4^{\circ}$  ( $c = 4.58$  in  $\text{CHCl}_3$ ), in Übereinstimmung mit dem Literaturwert<sup>41</sup>). Durch Reduktion mit Lithiumalanat erhielten wir mit 89% Ausb. (*R*)-3-Methyl-2-phenyl-1-butanol (**23**), Sdp.  $131^{\circ}/17$  Torr,  $n_{\text{D}}^{25} = 1.5158$ ,  $\alpha_{\text{D}}^{25} = -11.64^{\circ}$  (unverd.,  $l = 1$  dm); nach Lit.<sup>6</sup>)  $n_{\text{D}}^{25} = 1.5143$ ,  $\alpha_{\text{D}}^{25} = -11.46^{\circ}$ . Zu 16.4 g (0.1 mol) **23** in 70 ml Pyridin gab man innerhalb 1 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  20.8 g (0.11 mol) *p*-Toluolsulfonylchlorid. Nach weiteren 3 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  goß man in 110 g Eis und 110 ml konz. Salzsäure, schüttelte dreimal mit je 100 ml Ether aus, wusch die Etherauszüge mit verd. Salzsäure,  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte den Ether am Rotationsverdampfer. Ausb. 31.0 g (97%) öliges, farbloses **25**, das nicht weiter gereinigt werden konnte. Das IR-Spektrum zeigte keine HO-Bande. NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.9$  und  $1.15$  d ( $J = 7$  Hz, je 3 H), 2.05 m (1 H), 2.55 s (3 H), 2.65 m (1 H), 4.35 d ( $J = 7$  Hz, 2 H), 7.05–7.8 m (9 H).

3.0 g (9.5 mmol) **25** wurden in 500 ml Wasser, 130 ml Dioxan und 2.7 g (30 mmol) 2,6-Lutidin 14 h auf  $80^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Die Solvolyseprodukte wurden durch Extraktion mit Ether isoliert. GC: 25-m-Kapillarsäule, belegt mit Carbowax + KOH,  $115^{\circ}\text{C}$ . Retentionszeiten (min): 3-Methyl-2-phenyl-2-butanol (**24**)<sup>42</sup> 55.2, 3-Methyl-1-phenyl-2-butanol (**29**)<sup>43</sup> 70.4, 2-Methyl-4-phenyl-2-butanol (**31**)<sup>43</sup> 82.7, 3-Methyl-2-phenyl-1-butanol (**23**) 103, *erythro*-3-Methyl-4-phenyl-2-butanol (**30 e**)<sup>10</sup> 106.4, *threo*-3-Methyl-4-phenyl-2-butanol (**30 t**)<sup>11</sup> 117.6. Durch präparative GC (6-m-Säule, 20% Carbowax + 3% KOH auf Chromosorb W,  $145^{\circ}\text{C}$ ) erhielten wir **29**,  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -51.3^{\circ}$  ( $c = 1.95$  in  $\text{CCl}_4$ ), und ein Gemisch von **23** und **30**. Im NMR-Spektrum von *racem.* **29** erscheinen beide Methylgruppen (obwohl diastereotop) als ein Dublett bei  $\delta = 0.95$ . Auf Zusatz von Tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)-D-camphorato]europium(III) erfolgte Aufspaltung zu einem Dublett bei höherem Feld und einem Doppel-Dublett (scheinbar Triplett) bei tieferem Feld. **29** aus der Solvolyse von **25** zeigte nur zwei Dubletts, bestand also (innerhalb der Fehlergrenze von ca. 5%) nur aus einem Enantiomeren. Eine genauere Analyse ermöglichte die GC der *N*-Trifluoracetyl-(*S*)-prolylester (25-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol,  $140^{\circ}\text{C}$ ; (*S*) 240 min, (*R*) 255 min), die eine e. R. von 97% ergab. Analog wurde die e. R. von **30** bestimmt (130°C; (2*R*, 3*R*)-**30 e** 262, (2*R*, 3*S*)-**30 t** 280, (2*S*, 3*S*)-**30 e** 287, (2*S*, 3*R*)-**30 t** 296 min). Konfigurationszuordnung s. u.

(*R*)-3-Methyl-2-phenylbutylamin (**26**): 25 g (78 mmol) **25** in 275 ml Dimethylsulfoxid wurden mit 13.3 g (0.2 mol) Natriumazid in 25 ml Wasser 24 h bei  $90^{\circ}\text{C}$  gerührt. Übliche Aufarbeitung<sup>1,4</sup>) ergab 14.4 g (97%) 3-Methyl-2-phenylbutylazid. Reduktion mit 3.56 g (94 mmol) Lithiumalanat in 250 ml Ether lieferte 9.1 g (75%) **26**, Sdp.  $117^{\circ}\text{C}/17$  Torr,  $n_{\text{D}}^{26} = 1.5128$ ,  $\alpha_{\text{D}}^{26} = -1.46^{\circ}$  (unverd.,  $l = 1$  dm),  $\text{cmc} = 0.2$  mol/l (in verd. Perchlorsäure, pH 3.5).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.65$  s ( $\text{NH}_2$ ), 0.80 d ( $J = 7$  Hz, 3 H), 1.05 d ( $J = 7$  Hz, 3 H), 1.5–2.7 m (2 H), 3.0 m (annähernd dd, 2 H), 7.1–7.5 m (5 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$  (163.3) Ber. C 80.92 H 10.50 N 8.58 Gef. C 80.84 H 10.42 N 8.68

4.07 g (25 mmol) **26** in 500 ml verd. Perchlorsäure (pH 3.5) wurden mit 6.6 g Natriumnitrit in 20 ml Wasser umgesetzt und der pH-Wert durch Zugabe von 2N  $\text{HClO}_4$  konstant gehalten. Nach 1 Woche wurde wie bei **12** aufgearbeitet. Durch GC wurden neben den Produkten der Solvolyse von **25** 2-Methyl-3-phenyl-2-butanol (**28**)<sup>44</sup> (31.8 min) und 3-Methyl-1-phenyl-1-butanol (**27**)<sup>45</sup> (98.2 min) nachgewiesen (Tab. 1). Durch präparative GC trennten wir ab: **24**,  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -1.3^{\circ}$  ( $c = 1.22$  in  $\text{CCl}_4$ ), e. R. nach GC der (*S*)-2-Acetoxypropionsäureester (30-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen,  $130^{\circ}\text{C}$ ; 156, 161 min) 6%, Konfiguration unbekannt. **27**, nach 1. Abtrennung Reinheit 96.3%,  $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = 8.53^{\circ}$  ( $c = 17.3$  in Heptan), nach 2. Abtrennung Reinheit 98.4%,  $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = 6.21^{\circ}$  ( $c = 16.9$  in Heptan), nach 3. Abtrennung Reinheit 99.9%,  $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = 5.77^{\circ}$  ( $c = 17.5$  in Heptan). Der Abfall des Drehwerts durch wiederholte GC kann auf der Abtrennung einer stark

drehenden Verunreinigung beruhen, doch ist auch partielle Racemisierung nicht auszuschließen. Im Vergleich zum Literaturwert<sup>45)</sup> für (R)-**27**,  $[\alpha]_D^{26} = 32.3^\circ$  ( $c = 16.7$  in Heptan) besaß unsere „reinste“ Probe eine e. R. von 17.9%. Dagegen fanden wir durch GC der (S)-2-Acetoxypropionsäureester (30-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 140°C; (S) 141 min, (R) 144 min) nach der 1. Abtrennung eine e. R. von 21.5%. **29**,  $[\alpha]_D^{24} = -52.0^\circ$  ( $c = 2.57$  in  $\text{CCl}_4$ ), e. R. nach GC der *N*-Trifluoracetyl-(S)-prolylester (s. o.) 98.5%. **30** (auch **23** enthaltend) wurde mit Pyridiniumchlorochromat nach Lit.<sup>46)</sup> oxidiert und 3-Methyl-4-phenyl-2-butanon (**33**) durch präp. GC (0.7-m-Säule mit 20% Siliconöl DC 200 auf Chromosorb W, 110°C) abgetrennt,  $[\alpha]_D^{26} = 37.8^\circ$  ( $c = 0.41$  in Ethanol). Im Vergleich zum Literaturwert<sup>9,47)</sup> für (S)(+)-**33**,  $[\alpha]_D^{27} = 45.5^\circ$  ( $c = 3.03$  in Ethanol), betrug die e. R. 83%. Durch GC der *N*-Trifluoracetyl-(S)-prolylester (s. o.) wurde die e. R. von **30 e**, **t** zu 98–99% bestimmt (Tab. 1); während der Oxidation dürfte partielle Racemisierung erfolgt sein (Chiralitätszentrum  $\alpha$ - zur Carbonylgruppe).

**Konfiguration von 3-Methyl-1-phenyl-2-butanol (29):** 4.8 g (25 mmol) (S)-2-Hydroxy-3-phenylpropionsäure-ethylester,  $[\alpha]_D^{24} = -20.9^\circ$  ( $c = 4.07$  in Benzol), Lit.<sup>8)</sup>  $[\alpha]_D^{24} = -22.6^\circ$  ( $c = 4.33$  in Benzol), rührte man mit 20 ml 3,4-Dihydro-2H-pyran und 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure 15 h bei Raumtemp. Nach Zugabe von 0.1 g  $\text{NaHCO}_3$  entfernte man das überschüssige Dihydropyran am Rotationsverdampfer, nahm in Ether auf, filtrierte und destillierte, zuletzt im Ölvak. Ausb. 4.9 g (70%), Sdp. 115–125°C/0.01 Torr,  $\alpha_D^{21} = -30.2^\circ$  (unverd.,  $l = 1$  dm) (Diastereomeren-gemisch).

Zu einer Grignard-Lösung aus 7.1 g (50 mmol) Methyljodid und 1.22 g (50 mmol) Magnesium in 25 ml Ether tropfte man 4.8 g (17.3 mmol) des Tetrahydropyranylethers in 40 ml Ether, erhitzte 2 h unter Rückfluß, hydrolysierte mit Eis und gesätt.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und erhielt nach üblicher Aufarbeitung 2.33 g (52%) 2-( $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -hydroxy- $\beta$ -methylpropyloxy)tetrahydropyran, Sdp. 105–110°C/0.01 Torr. Zu 1 g (3.8 mmol) dieser Verbindung in 20 ml trockenem Pyridin tropfte man 0.50 g (4.2 mmol) Thionylchlorid, erhitzte 90 min auf 130°C, goß in 30 g Eis und 30 ml konz. Salzsäure und schüttelte dreimal mit je 20 ml Ether aus. Die Etherauszüge wurden mit 1 N HCl,  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. eingengt. Aus dem Rückstand isolierte man durch präp. GC (6-m-Säule mit 20% Carbowax + 3% KOH auf Chromosorb W, 195°C) 80 mg (13%) (S)-3-Methyl-1-phenyl-3-buten-2-ol. NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.6$  s (1H), 1.75 m (3H), 2.6–2.85 m (2H), 3.9–4.3 m (1H), 4.65–4.95 m (2H), 7.2 s (5H).

Dieses Präparat wurde mit Palladium-Kohle (10% Pd) in Essigester bei Raumtemp. und 3 at Wasserstoff-Druck zu (S)-**29** hydriert. Veresterung mit *N*-Trifluoracetyl-(S)-prolylchlorid<sup>13)</sup> und GC (25-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol, 140°C) ergab eine e. R. von 82% und ermöglichte die Zuordnung der Peaks: (S) 240 min, (R) 255 min.

**[2-D]-3-Methyl-2-phenylbutylamin ([2-D]-**26**):** Zu 7.75 g (75 mmol) Diisopropylamin in 60 ml trockenem Tetrahydrofuran tropfte man bei 5–10°C 32 g einer 15proz. Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (75 mmol), erwärmte 1 h auf 62°C und tropfte dann 9.55 g (60 mmol) 3-Methyl-2-phenylbutyronitril<sup>22)</sup> in 40 ml trockenem Tetrahydrofuran bei 5–10°C zu. Nach 1 h bei 62°C wurden weitere 32 g einer 15proz. Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zugegeben, noch 30 min auf 62°C erwärmt und anschließend bei 10°C 10 ml  $\text{D}_2\text{O}$  zugegeben. Nach 10 min bei Raumtemp. saugte man von Feststoffen ab, trocknete die organische Phase über Magnesiumsulfat und destillierte i. Vak., Ausb. 7.1 g (75%) [2-D]-3-Methyl-2-phenylbutyronitril, Sdp. 128 bis 129°C/17 Torr. Laut Massenspektrum betrug der Deuterierungsgrad 87%; er konnte durch erneuten Austausch nicht erhöht werden.

11 g (69 mmol) [2-D]-3-Methyl-2-phenylbutyronitril in 100 ml trockenem Ether wurden zu 5.33 g (0.14 mol) Lithiumalanat in 150 ml Ether getropft, 2 h unter Rückfluß gerührt und an-

schließend mit Wasser zersetzt. Man saugte den Hydroxid-Niederschlag ab, wusch gründlich mit Ether nach, reinigte das Amin über sein Hydrochlorid und destillierte über eine 15-cm-Vigreux-Kolonnen i. Vak. Ausb. 4.5 g (40%) [2-D]-**26**, Sdp. 115–116°C/15 Torr.

Die *Desaminierung von [2-D]-26* folgte den Angaben für **26**. Durch präp. GC isoliertes [D]-**27** enthielt nach Auswertung des Molekül-Peaks im Massenspektrum 0.676 D. Der D-Verlust gegenüber [2-D]-3-Methyl-2-phenylbutyronitril dürfte bei der Reduktion des Nitrils eingetreten sein. Auswertung des Fragment-Ions  $\text{PhCH}=\text{OH}^+$  ( $m/e$  107, 108) ergab ebenfalls 0.676 D. Zur Sicherung dieses Resultats wurde [D]-**27** mit Pyridinium-chlorochromat<sup>46</sup>) zu 3-Methyl-1-phenyl-1-butanon oxidiert. Das Keton enthielt kein Deuterium (Auswertung des Molekül-Peaks,  $m/e$  162, 163 im Massenspektrum).

*1-Benzyl-2-methylpropylamin (36)*, dessen Darstellung auf anderem Wege beschrieben ist<sup>48</sup>), erhielten wir aus **29** über Tosylat und Azid mit 34% Ausb. Die Desaminierung folgte den Angaben für **26**, Ergebnisse in Tab. 1.

*(S)-3,3-Dimethyl-2-phenylbutylamin (43)*: Racematspaltung von 3,3-Dimethyl-2-phenylbuttersäure<sup>41</sup>) ergab nach sechs Kristallisationen des (+)-1-Phenylethylamin-Salzes aus 70proz. Ethanol ein Präparat mit  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = 62.5^\circ$  ( $c = 6.8$  in  $\text{CHCl}_3$ ), Lit.<sup>41</sup>)  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = 62.9^\circ$  ( $c = 5$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Durch Reduktion mit Lithiumalanat erhielten wir mit 96% Ausb. (S)-3,3-Dimethyl-2-phenyl-1-butanol (**40**),  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -2.29^\circ$  ( $c = 6$  in  $\text{CHCl}_3$ ), Lit.<sup>49</sup>)  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 2.38^\circ$  ( $c = 6$  in  $\text{CHCl}_3$ ) für (R)-**40**. Die weitere Umsetzung über Tosylat **41** und Azid **42**, analog der Synthese von **17**<sup>4)</sup>, ergab mit 65% Ausb. (S)-**43**, Sdp. 138°C/25 Torr,  $\alpha_{\text{D}}^{27} = -1.604^\circ$  (unverd.,  $l = 1$  dm),  $\text{cmc} = 0.11$  mol/l in verd. Perchlorsäure (pH 3.5).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.7$  s ( $\text{NH}_2$ ), 0.85 s (9H), 2.4 t ( $J = 7$  Hz, 1H), 2.9 d ( $J = 7$  Hz, 2H), 7.05 s (5H).  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$  (177.3) Ber. C 81.30 H 10.80 N 7.90 Gef. C 81.39 H 10.85 N 7.95

Die Desaminierung und Aufarbeitung folgte den Angaben für **26**. GC: 40-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 105°C. Retentionszeiten (min): 3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-butanol (**47**)<sup>50</sup>) 34.8, 3,3-Dimethyl-2-phenyl-2-butanol (**44**)<sup>51</sup>) 35.9, 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butanol (**46**) 49.7, 2,3-Dimethyl-4-phenyl-2-butanol (**48**) 55.5, 3,3-Dimethyl-2-phenyl-1-butanol (**40**) 60.9. Durch präp. GC (4.5-m-Säule mit 20% Marlophen auf Chromosorb W, 160°C) wurden **44** und **47** als Gemisch abgetrennt, während die weiteren Alkohole mit einer Reinheit > 99% isoliert wurden, optische Drehung: **40**  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -2.29^\circ$  ( $c = 6$  in  $\text{CHCl}_3$ ), **46**  $\alpha_{\text{D}}^{25} = -2.95^\circ$  (unverd.,  $l = 1$  dm), **48**  $\alpha_{\text{D}}^{25} = -30.13^\circ$  (unverd.,  $l = 1$  dm). Die enantiomere Reinheit wurde durch GC (40-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, Temp. s. u.) der (S)-2-Acetoxypropionsäureester bestimmt: **40** 100% (140°C, (S) 124, (R) 127 min); **44** 5.6% (110°C, 239 und 247 min, Konfiguration unbekannt); **46** 3.3% (130°C, 398 und 409 min, Konfiguration unbekannt); **47** 95.7% (110°C, (S) 158.5, (R) 162 min); **48** 98.3% (120°C, (R) 231, (S) 235 min).

*3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butanol (46)*: Eine Grignard-Lösung aus 3.0 g (20 mmol) 1-Brom-2,2-dimethylpropan<sup>52</sup>) und 0.5 g (20 mmol) Magnesium wurde mit 1.7 g (16 mmol) frisch destilliertem Benzaldehyd umgesetzt, Rohausb. 1.7 g (48%), Reinigung zur Analyse durch präp. GC.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.9$  s (9H), 1.6 m (2H), 1.7 s (OH), 4.75 q bzw. dd ( $J = 7$  Hz, 1H), 7.25 s (5H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$  (178.3) Ber. C 80.85 H 10.18 Gef. C 80.75 H 10.24

*(R)-2,3-Dimethyl-4-phenyl-2-butanol (48)*: (R)-2-Methyl-3-phenylpropionsäure (**49**) erhielten wir aus dem Racemat durch Kristallisation des (+)-1-Phenylethylamin-Salzes aus 80proz. Ethanol,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -17.96^\circ$  (unverd.), e. R. 61.3% im Vergleich zum Literaturwert<sup>53</sup>)  $[\alpha]_{\text{D}} = -29.3^\circ$  (unverd.). **49** wurde mit Diazomethan verestert und 1.91 g (10 mmol) des Methylesters mit einer

Grignard-Lösung aus 3.9 g (28 mmol) Methyljodid und 0.7 g (28 mmol) Magnesium umgesetzt; Rohausb. 1.25 g (70%), Reinigung durch präp. GC,  $\alpha_D^{23} = -19.55^\circ$  (unverd.,  $l = 1$  dm).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.8$  d ( $J = 6.5$  Hz, 3H), 1.2 s (6H), 1.35 s (OH), 2.2 m (2H), 3.05 dd ( $J = 3 + 11$  Hz, 1H), 7.1 s (5H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$  (178.3) Ber. C 80.85 H 10.18 Gef. C 80.77 H 10.21

## Literatur

- 1) 14. Mitteil.: W. Kirmse, B.-R. Günther, J. Knist, S. Kratz, K. Loosen, H.-J. Ratajczak und G. Rauleder, Chem. Ber. **113**, 2127 (1980), vorstehend.
- 2) J. B. Cohen, J. Marshall und H. E. Woodman, J. Chem. Soc. **107**, 887 (1915).
- 3) E. L. Eliel und J. P. Freeman, J. Am. Chem. Soc. **74**, 923 (1952).
- 4) W. Kirmse und W. Gruber, Chem. Ber. **104**, 1795 (1971).
- 5) Vorläufige Mitteil.: W. Kirmse und B. R. Günther, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3619 (1978).
- 6) L. Lardicci und R. Menicagli, Chim. Ind. (Milan) **51**, 1387 (1969) [Chem. Abstr. **72**, 110654 (1970)].
- 7) Übersicht: C. J. Lancelot, D. J. Cram und P. v. R. Schleyer in Carbonium Ions (Herausg. G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Bd. III, S. 1347, Wiley, New York 1972.
- 8) S. G. Cohen und S. Y. Weinstein, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5326 (1964).
- 9) T. Kashiwagi, K. Fujimori, S. Kozuka und S. Oae, Tetrahedron **26**, 3647 (1970).
- 10) G. L. Closs und S. H. Goh, J. Org. Chem. **39**, 1717 (1974).
- 11) Y. Gault und H. Felkin, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 742.
- 12) E. Gil-Av, R. Charles-Sigler, G. Fischer und D. Nurok, J. Gas Chromatogr. **4**, 51 (1966).
- 13) W. E. Pereira und B. Halpern, Aust. J. Chem. **25**, 667 (1972).
- 14) L. S. Cieresko und J. G. Burr, J. Am. Chem. Soc. **74**, 5431 (1952).
- 15) D. Y. Curtin und M. C. Crew, J. Am. Chem. Soc. **76**, 3719 (1954).
- 16) B. M. Benjamin und C. J. Collins, J. Am. Chem. Soc. **78**, 4952 (1956).
- 17) D. J. Cram und J. E. McCarty, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2866 (1957).
- 18) D. R. Clark und H. S. Mosher, J. Org. Chem. **35**, 1114 (1970).
- 19) V. Prelog und H. Scherrer, Helv. Chim. Acta **42**, 2227 (1959).
- 20) W. Kirmse und P. Feyen, Chem. Ber. **108**, 71 (1975).
- 21) W. Kirmse, P. Plath und H. Schaffrodt, Chem. Ber. **108**, 79 (1975).
- 22) A. Campbell und J. Kenyon, J. Chem. Soc. **1946**, 25.
- 23) M. Raper, J. Chem. Soc. **1923**, 2557.
- 24) C. L. Arcus und J. Kenyon, J. Chem. Soc. **1939**, 916.
- 25) P. A. Levene, R. E. Marker und A. Rothen, J. Biol. Chem. **100**, 589 (1933).
- 26) K. Mislow und M. Heffler, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3668 (1952).
- 27) W. R. Brode und M. S. Raasch, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1449 (1942).
- 28) P. A. Levene und P. G. Stevens, J. Biol. Chem. **89**, 471 (1930).
- 29) P. A. Levene und A. Walti, J. Biol. Chem. **90**, 81 (1931).
- 30) P. A. Levene, A. Rothen und M. Kuna, J. Biol. Chem. **120**, 777 (1937).
- 31) P. A. Levene und R. E. Marker, J. Biol. Chem. **97**, 379 (1932).
- 32) J. S. Birthwistle, K. Lee, J. D. Morrison, H. S. Mosher und W. A. Sanderson, J. Org. Chem. **29**, 37 (1964).
- 33) D. J. Cram und P. Haberfield, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2354 (1961).
- 34) D. J. Cram und J. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **76**, 4516 (1954).
- 35) W. A. Bonner und T. W. Greenlee, J. Am. Chem. Soc. **81**, 3336 (1959).
- 36) P. A. Levene, L. A. Mikeska und K. Passoth, J. Biol. Chem. **88**, 27 (1930).
- 37) A. G. Davies, J. Kenyon und L. W. F. Salamé, J. Chem. Soc. **1957**, 3148.
- 38) P. A. Levene und P. G. Stevens, J. Biol. Chem. **87**, 375 (1930).
- 39) P. A. Levene und A. Walti, J. Biol. Chem. **94**, 367 (1931).
- 40) K. Mislow und C. L. Hamermesh, J. Am. Chem. Soc. **77**, 1590 (1955).
- 41) C. Aaron, D. Dull, J. L. Schmiegel, D. Jaeger, Y. Okashi und H. S. Mosher, J. Org. Chem. **32**, 2797 (1967).
- 42) W. Duismann und C. Rüchardt, Chem. Ber. **106**, 1083 (1973).
- 43) M. T. Bogert und D. Davidson, J. Am. Chem. Soc. **56**, 185 (1934).
- 44) F. D. Greene, J. Am. Chem. Soc. **81**, 2688 (1959).
- 45) R. MacLeod, F. J. Welsh und H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc. **82**, 876 (1960).

- 46) *E. J. Corey* und *J. W. Suggs*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.
- 47) *S. Yamada* und *S. Tarashima*, *Chem. Pharm. Bull. (Tokio)* **16**, 1816 (1968) [Chem. Abstr. **70**, 10823 (1969)].
- 48) *H. Christol*, *A. Laurent* und *M. Mousseron*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 2313.
- 49) *L. Lardicci* und *R. Menicagli*, *J. Org. Chem.* **37**, 1060 (1972).
- 50) *P. v. R. Schleyer*, *C. Wintner*, *D. S. Trifan* und *R. Bacskai*, *Tetrahedron Lett.* **1959**, No. 14, 1.
- 51) *B. B. Corson*, *H. E. Tiefenthal*, *G. R. Atwood*, *W. J. Heintzelman* und *W. L. Reilly*, *J. Org. Chem.* **21**, 584 (1956).
- 52) *L. H. Sommer*, *D. L. Bailey*, *J. R. Gould* und *F. C. Whitmore*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 801 (1954).
- 53) *V. M. Potapov*, *V. M. Demyanovich*, *G. F. Lelyak* und *T. N. Maksimova*, *J. Org. Chem. USSR* **8**, 2366 (1972).

[338/79]