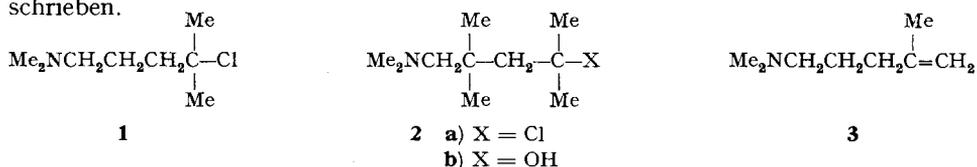


## 41. Synthese von geminal methylierten 4-Chlorbutylaminen

von D. Currell, C. A. Grob und S. W. Tam

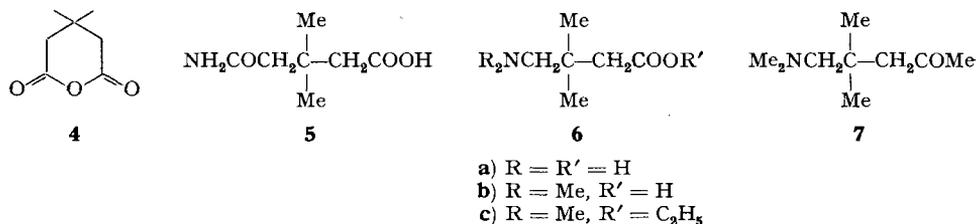
(7. XII. 66)

Für eine Untersuchung über den Einfluss einer  $\delta$ -Aminogruppe auf die Solvolysegeschwindigkeit von tert. Alkylchloriden [1] wurden 4-Chlor-1-dimethylamino-4-methyl-pentan (**1**) sowie dessen 2,2'-Dimethyl-Derivat **2a** benötigt<sup>1)</sup>. In der vorliegenden Mitteilung wird die Synthese dieser noch unbekanntenen Verbindungen beschrieben.



Die erstgenannte Verbindung **1** wurde in Anlehnung an das Verfahren von KHARASCH & FUCHS [2] zur Gewinnung des entsprechenden N,N-Diäthylderivates hergestellt. So ergab die Kondensation von  $\beta$ -Dimethylaminoäthylchlorid mit der GRIGNARD-Verbindung aus 2-Methylallylchlorid das noch unbekannte Olefin 5-Dimethylamino-2-methyl-1-penten (**3**)<sup>2)</sup>, welches durch Anlagerung von Chlorwasserstoff in das Hydrochlorid des gewünschten 4-Chlorbutylamins **1** überging.

Wesentlich schwerer erhältlich war das 2,2-Dimethylderivat **2a**. Nach einigen ergebnislosen Versuchen, welche unten beschrieben werden, gelang der folgende, von käuflichem 3,3-Dimethylglutarsäureanhydrid (**4**) ausgehende Weg. Öffnung des Anhydridringes in **4** mit Ammoniak lieferte die Amidosäure **5**, die direkt einem HOFMANN-Abbau zur  $\gamma$ -Aminosäure **6a** unterworfen wurde. Reduktive Methylierung mit

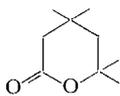
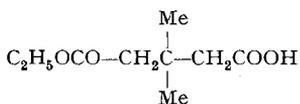
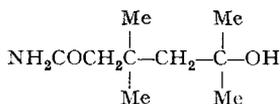


Formaldehyd und Wasserstoff über Platin ergab die  $\gamma$ -Dimethylaminosäure **6b**, welche mit Äthanol und Chlorwasserstoff in den  $\gamma$ -Dimethylaminosäureester **6c** übergeführt wurde. Die Ausbeute dieses Esters, bezogen auf das Anhydrid **4**, betrug ca. 30%. Mit Methylmagnesiumjodid in siedendem Benzol wurde der Ester **6c** nur bis

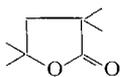
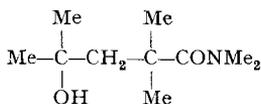
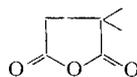
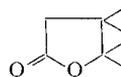
<sup>1)</sup> Vgl. [1] sowie eine spätere Mitteilung.

<sup>2)</sup> Die Struktur dieser und der weiteren neuen Verbindungen wurde durch deren NMR.- und IR.-Spektren sichergestellt; vgl. den exper. Teil.

zur Stufe des  $\gamma$ -Aminoketons **7** umgesetzt. Hingegen entstand mit Methylolithium der gewünschte Aminoalkohol **2b** in 76% Ausbeute. Mit Chlorwasserstoff in Äther ging letzterer in das Hydrochlorid des 4-Chlor-1-dimethylamino-2,2,4-trimethyl-pentans (**2a**) über.

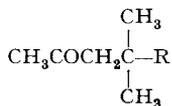
**8****9****10**

Erfolglos waren Versuche, 3,3-Dimethylglutarsäureanhydrid (**4**) mit Methylmagnesiumjodid in  $\beta,\beta,\delta,\delta$ -Tetramethyl- $\delta$ -valerolacton (**8**) überzuführen, indem unter den verschiedenartigsten Bedingungen nur Ausgangsmaterial isoliert werden konnte. Hingegen gelang die Umsetzung mit dem Halbester **9** der  $\beta,\beta$ -Dimethylglutarsäure, welcher aus dem Anhydrid **4** mit Äthanol entstand. Das Lacton **8** wurde selbst mit einem grossen Überschuss an Ammoniak nur in sehr geringem Ausmass (ca. 3%) zum  $\delta$ -Hydroxyamid **10** geöffnet. Aus diesem Grunde konnte der geplante HOFMANN-Abbau dieses Amids **10** zum Aminoalkohol **2b** ( $\text{NH}_2$  statt  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ) nicht näher untersucht werden.

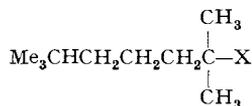
**11****12****13****14**

Ebenfalls erfolglos waren Versuche, das bekannte, aber schwer zugängliche  $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethylbutyrolacton (**11**) [3] in den Aminoalkohol **2b** überzuführen. Dieses Lacton sollte mit Dimethylamin zum  $\gamma$ -Hydroxyamid **12** geöffnet und letzteres mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Aminoalkohol **2b** reduziert werden. Unter den verschiedenartigsten Bedingungen entstanden nur Gemische des eingesetzten Lactons **11** mit dem Hydroxyamid **12**, das bei der Isolierung unter Abspaltung von Dimethylamin wieder in das Lacton **11** zurückverwandelt wurde.

Für die letztgenannten Versuche waren grössere Mengen des Lactons **11** und damit ein ergiebigeres Herstellungsverfahren für diese Verbindung erforderlich. Der nächstliegende Weg, nämlich die Umsetzung von  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbernsteinsäureanhydrid (**13**) mit Methylmagnesiumjodid war ungeeignet, da beide Carbonylgruppen in Reaktion traten und ein schwer auftrennbares Gemisch des Lactons **11** mit seinem Isomeren **14** entstand.



**15** a)  $\text{R} = \text{COOH}$   
b)  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{N}$



**16** a)  $\text{X} = \text{Cl}$   
b)  $\text{X} = \text{OH}$

Schliesslich wurde versucht, **11** durch Addition von Methylmagnesiumjodid an  $\alpha,\alpha$ -Dimethylävalinsäure (**15a**) zu erhalten. Die Herstellung dieser Säure durch Anlagerung von  $\text{HCN}$  an Mesityloxid und Hydrolyse des dabei gebildeten Nitrils **15b**

ist von LAPWORTH [4] ohne Angabe der Ausbeuten beschrieben worden. Bei der Nacharbeitung dieser Vorschrift betragen die Ausbeuten an Nitril **15b** sowie an der Säure **15a** nur ca. 30%. Dieser Weg wurde daher nicht weiterverfolgt, obwohl das Lacton **11** durch Reaktion der Säure **15a** mit Methylmagnesiumjodid in guter Ausbeute und Reinheit entsteht.

Zur Abklärung des Einflusses der Aminogruppe auf die Geschwindigkeit der Solvolyse des 4-Chlor-1-dimethylamino-4-methyl-pentans (**1**) eignet sich der Vergleich mit 2-Chlor-2,6-dimethyl-heptan (**16a**), einer homomorphen Verbindung ohne Aminogruppe. Die Herstellung des noch unbekanntes Chlorids **16a** erfolgte durch Umsetzung von Isohexylmethylketon mit Methylmagnesiumjodid zu 2,6-Dimethyl-2-heptanol (**16b**) und nachfolgende Behandlung mit konz. Salzsäure.

Die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten erster Ordnung der Verbindungen **1** und **16a** in 80-Vol.-proz. Äthanol bei 50° betragen  $2,54 \cdot 10^{-4}$  bzw.  $2,50 \cdot 10^{-4}$  (s<sup>-1</sup>); sie waren also praktisch identisch. Über die Reaktivität von **1** und **2a** wird in der vorangegangenen Mitteilung [1] ausführlicher berichtet.

Wir danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Die Smp. wurden auf einem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze bis 200°C  $\pm 1^\circ$ , darüber  $\pm 2^\circ$ . Die NMR.-Spektren wurden auf einem VARIAN-A-60-Apparat aufgenommen. Chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm bezogen auf Tetramethylsilan.

*5-Dimethylamino-2-methyl-1-penten (3)*<sup>3</sup>. Zur GRIGNARD-Verbindung aus 9,7 g (0,4 Gramm-atom) Magnesium und 30,6 g (0,34 Mol) 2-Methylallylchlorid (Sdp. 71,5–72°) in 250 ml abs. Äther wurden 18 g (0,17 Mol)  $\beta$ -Dimethylaminoäthylchlorid [5] in 30 ml abs. Äther innert 3 Std. so getropft, dass mässiges Sieden anhält. Dann wurde weitere 2 Std. unter Rückfluss erhitzt, mit Trockeneis und Eis zersetzt und darauf mit 50 ml 20-proz. wässriger Natronlauge versetzt. Nach Zugabe von Ammoniumchlorid entstand eine klare wässrige Phase, welche nach Abtrennen der ätherischen Phase mehrmals ausgeäthert wurde. Trocknen und Eindampfen der ätherischen Phase lieferte das Olefin **3**, Sdp. 138–141°/740 Torr, Ausbeute 40–50%. IR.-Spektrum:  $\lambda$  (CCl<sub>4</sub>) 6,05, 11,35  $\mu$  ( $\text{>C=CH}_2$ ).

*Pikrat von 3*: Aus Alkohol Smp. 108–110°.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 47,19 H 5,66 N 15,72% Gef. C 47,39 H 5,88 N 15,85%

*Hydrochlorid von 4-Chlor-1-dimethylamino-4-methyl-pentan (1)*. In eine auf 0° gekühlte Lösung des obigen Aminoolefins **3** in abs. Äther wurde Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei ging das zunächst ausfallende *Hydrochlorid von 3* wieder in Lösung. Nach 14 -stdg. Stehen unter Feuchtigkeitsausschluss wurde im Rotationsverdampfer (R.V.) bei 50° eingedampft. Kristallisation des Rückstandes aus Chloroform-Äther ergab das *Hydrochlorid von 1*, Smp. 169 bis 170° (subl. ab 162°), Ausbeute 88%.

C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>NCl<sub>2</sub> Ber. C 48,00 H 9,57 N 7,00% Gef. C 48,01 H 9,81 N 6,88%

Die durch Versetzen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und Ausäthern erhaltene *freie Base 1* siedete bei 82–86°/30 Torr.

NMR.-Spektrum des *Hydrochlorids* in CDCl<sub>3</sub>; 6-Protonensinglett  $\delta = 1,61$  ppm für Me<sub>2</sub>C–Cl;

6-Protonendublett ( $J = 5$  c/s)  $\delta = 2,89$  für Me<sub>2</sub>NH<sup>⊕</sup>; 1 breites Protonenmultiplett  $\delta = 12,25$  für <sup>+</sup>N–H.

*4-Dimethylamino-3,3-dimethyl-buttersäure-äthylester (6c)*<sup>4</sup>. 28,4 g (0,2 Mol)  $\beta, \beta$ -Dimethylglutarsäure-anhydrid (**4**) (FLUKA) wurden durch Schütteln mit konz. wässrigem Ammoniak gelöst und die gebildete Amidosäure **5** durch Zusatz von 10 g (0,25 Mol) NaOH in 40 ml Wasser

<sup>3</sup>) Vgl. [2].

<sup>4</sup>) Unter Mitwirkung von Herrn D. STOLPE.

in das Natriumsalz übergeführt. Nach Einengen im R.V. wurde die konzentrierte Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung von 40 g (1 Mol) NaOH und 40 g (0,25 Mol) Brom in 300 ml Wasser bei 0° versetzt. Nach Zusatz von weiteren 30 g NaOH in 200 ml Wasser wurde das Gemisch 2 Std. auf 70° erwärmt, dann unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure auf pH 8 eingestellt. Dann wurden 100 ml einer 38-proz. Formaldehyd-Lösung zugegeben und nach 14stdg. Stehen bei 20° die klare wässrige Lösung über 500 mg Platinoxid hydriert: Wasserstoffaufnahme 3,0 l. Die filtrierte Lösung wurde im R.V. bei 50° eingedampft, der Rückstand mit 150 ml abs. Äthanol versetzt und das Gemisch unter Durchleiten von getrocknetem Chlorwasserstoff 4 Std. auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Eindampfen im R.V. wurde die Veresterung, im ganzen dreimal, wiederholt. Der nach dem endgültigen Eindampfen erhaltene Rückstand wurde zwischen Äther und verd. Natronlauge verteilt, die wässrige Phase mehrmals ausgeäthert und die vereinigte und über  $K_2CO_3$  getrocknete Ätherlösung eingedampft. Das zurückbleibende Öl lieferte als Hauptfraktion 11,2 g (30%) des Esters **6c** als Öl, Sdp. 58–59°/0,8 Torr; Sdp. 86–87°/13 Torr.

$C_{10}H_{21}O_2N$  Ber. C 64,13 H 11,30 N 7,48% Gef. C 64,35 H 11,36 N 7,57%

NMR.-Spektrum in  $CCl_4$ : 6-Protonensinglett  $\delta = 0,93$  für  $Me_2C$ ; 6-Protonensinglett  $\delta = 2,28$  für  $Me_2N$ ; je zwei 2-Protonensingletts bei 2,17 und 2,20 ppm für  $-CH_2-$ ; 3-Protonentriplett  $\delta = 1,24$  für  $Me-CH_2O$ ; 2-Protonenquartett  $\delta = 4,07$  für  $MeCH_2O$ .

Pikvat von **6c**: Gelbe Nadeln, Smp. 98–99°.

$C_{16}H_{24}O_9N_4$  Ber. C 46,15 H 5,81 N 13,46% Gef. C 46,32 H 6,03 N 13,36%

5-Dimethylamino-4,4-dimethyl-butan-2-on (**7**). Aus 1,21 g (0,05 Grammatom) Magnesium und 7,6 g (0,055 Mol) Methyljodid in 25 ml abs. Äther wurde wie üblich die GRIGNARD'sche Verbindung hergestellt und anschliessend der Äther durch 25 ml abs. Benzol ersetzt. Dann wurde zur gekühlten Lösung 1,87 g (0,01 Mol) des obigen Aminoesters **6c** zugetropft. Nach 5-stdg. Erhitzen unter Rückfluss wurde mit wässriger Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt und die wässrige Schicht zweimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Benzol- und Äther-Auszüge wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Destillation des Rückstandes ergab 0,84 g (53%) des Ketons **7**, Sdp. 64–66°/11 Torr.  $\lambda_{max}$  (Film) 5,85 und 7,25  $\mu$  ( $CH_3CO-$ ).

$C_9H_{19}ON$  Ber. C 68,70 H 12,18 N 8,91% Gef. C 68,40 H 12,05 N 8,80%

NMR.-Spektrum in  $CCl_4$ : 6-Protonensinglett für  $Me_2C$   $\delta = 0,92$ ; 6-Protonensinglett  $\delta = 2,24$  für  $Me_2N$ , 3-Protonensinglett  $\delta = 2,04$  für  $MeC=O$ ; zwei 2-Protonensingletts  $\delta = 2,17$  bzw. 2,34 für  $-CH_2-$ .

Pikvat von **7**: Gelbe Nadeln, Smp. 97–97,5°.

$C_{15}H_{22}O_8N_4$  Ber. C 46,63 H 5,74 N 14,50% Gef. C 46,72 H 5,92 N 14,30%

1-Dimethylamino-4-hydroxy-2,2,4-trimethyl-pentan (**2b**<sup>4</sup>). Zu Methylolithium aus 3,0 g (0,43 Grammatom) Lithiumband und 25 g (0,18 Mol) Methyljodid in 50 ml abs. Äther wurden 4,6 g (0,024 Mol) des Aminoesters **6c** in 25 ml getropft, dann wurde das Gemisch 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Filtration des überschüssigen Lithiums wurde mit wässriger Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt und die wässrige Schicht noch dreimal ausgeäthert. Übliches Aufarbeiten der vereinigten Ätherlösungen ergab 3,3 g (76%) des flüssigen Aminoalkohols **2b**, Sdp. 80–81°/12 Torr; IR.-Spektrum (Film); 2,95 und 3,20  $\mu$  (freie und assoz.  $-OH$ ).

$C_{10}H_{23}ON$  Ber. C 69,31 H 13,38 N 8,08% Gef. C 68,62 H 13,56 N 7,74%

NMR.-Spektrum in  $CCl_4$ : Zwei 6-Protonensingletts  $\delta = 1,01$  bzw. 1,14 für  $Me_2C$ ; 6-Protonensinglett  $\delta = 2,32$  für  $Me_2N$ ; zwei 2-Protonensingletts  $\delta = 1,54$  und 2,21 für  $-CH_2-$ , breites 1-Protonenmaximum  $\delta = 6,13$  für  $-OH$ .

Pikvat von **2b**: Gelbe Nadeln, Smp. 125–126°.

$C_{16}H_{26}O_8N_4$  Ber. C 47,75 H 6,51 N 13,92% Gef. C 48,02 H 6,73 N 14,03%

1-Dimethylamino-4-chlor-2,2,4-trimethyl-pentan-hydrochlorid (**2a**). Durch eine Lösung von 1 g des obigen Aminoalkohols **2b** in 15 ml abs. Äther wurde bei 0° trockener HCl geleitet. Das zunächst ausgeschiedene Hydrochlorid von **2b** ging beim weiteren Einleiten von HCl wieder in Lösung. Dann wurde 10 Tage verschlossen bei 20° stehengelassen und die Lösung bei 40° einge-

dampft. Kristallisation des Rückstandes aus Chloroform-Äther ergab 1,13 g (86%) Platten, Smp. 121–122°.

$C_{10}H_{23}NCl_2$  Ber. C 52,63 H 10,16 N 6,14 Cl 31,07%  
Gef. „ 52,62 „ 10,47 „ 5,83 „ 30,90%

NMR.-Spektrum in  $CDCl_3$ : Zwei 6-Protonensingletts  $\delta = 1,42$  bzw.  $1,72$  für  $Me_2C$ ; 6-Protonendublett  $\delta = 3,01$  für  $Me_2NH^+$  ( $J = 5$  c/s); 2-Protonendublett  $\delta = 3,34$  für  $-CH_2N^+$ ; 2-Protonensinglett  $\delta = 2,14$  für  $-CH_2-$ .

$\beta, \beta, \gamma, \gamma$ -Tetramethyl- $\delta$ -valerolacton (**8**). Aus 7,3 g (0,3 Grammatom) Magnesium und 50 g (0,35 Mol) Methyljodid in 75 ml abs. Äther wurde wie üblich Methylmagnesiumjodid hergestellt. Dann wurde mit 100 ml abs. Benzol versetzt, die Hauptmenge des Äthers abdestilliert und eine Lösung von  $\beta, \beta$ -Dimethylglutarsäure-monoäthylester (**9**) [6] in 75 ml abs. Benzol bei 5° zugetropft. Nach 1stdg. Sieden unter Rückfluss wurde abgekühlt, mit verd. Schwefelsäure vorsichtig zersetzt und die Ätherschicht abgetrennt. Die wässrige Schicht wurde zweimal mit Äther extrahiert und die vereinigten Ätherlösungen getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand ergab bei der Destillation 9,56 g (61%) Lacton **8**, Sdp. 68–69°/0,5 Torr;  $\lambda_{max}$  (Film) 5,80  $\mu$  ( $\delta$ -Lacton).

$C_9H_{16}O$  Ber. C 69,10 H 10,32% Gef. C 69,32 H 10,44%

NMR.-Spektrum in  $CCl_4$ : 6-Protonensinglett  $\delta = 1,07$  für  $Me_2C$ ; 6-Protonensinglett  $\delta = 1,40$  für  $Me_2C-O$ , zwei 2-Protonensingletts  $\delta = 1,68$  bzw.  $2,18$  für  $\gamma$ - bzw.  $\alpha$ - $CH_2$ .

5-Hydroxy-3,3,5-trimethyl-hexansäure-amid (**10**). Eine Lösung von 1,56 g (0,01 Mol) des Lactons **8** in 15 ml Methanol wurde mit 0,54 g Ammoniumchlorid versetzt und die Lösung im Bombenrohr bei  $-78^\circ$  mit Ammoniak gesättigt. Das verschlossene Rohr wurde 12 Std. auf 70° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt des Rohres bei 20° eingedampft und der Rückstand zwischen Äther und Wasser verteilt. Die getrocknete Ätherlösung ergab nach dem Eindampfen ein Öl, aus welchem sich allmählich 53 mg (3%) des Amids **10** ausschieden. Aus Chloroform-Petroläther Platten, Smp. 143–144°.  $\lambda_{max}$  ( $CH_2Cl_2$ ) 2,98  $\mu$  (OH); 5,90 und 6,32  $\mu$  (Amidbanden I und II).

$C_9H_{16}O_2N$  Ber. C 62,39 H 11,05 N 8,09% Gef. C 62,19 H 11,19 N 8,12%

Aus der Mutterlauge konnten 1,2 g (77%) des Lactons **8** zurückgewonnen werden.

$\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -Tetramethylbutyrolacton (**11**). – a) Aus  $\alpha, \alpha$ -Dimethylbernsteinsäure-anhydrid (**13**). Zu 0,1 Mol Methylmagnesiumjodid in 200 ml abs. Äther wurden unter Rühren 6,4 g (0,05 Mol)  $\alpha, \alpha$ -Dimethylbernsteinsäure-anhydrid [7] getropft, wobei sofort ein gelblicher Niederschlag ausfiel. Nach 1stdg. Sieden unter Rückfluss wurde mit Eis und 50 ml 2N Schwefelsäure zersetzt und die Ätherschicht abgetrennt. Die wässrige Schicht wurde dreimal mit Äther extrahiert und die vereinigten Ätherlösungen mit verd.  $KHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Nach dem Trocknen im Vakuum verblieben 3,1 g gelbes Öl, das bei 0° fest wurde. Destillation bei 16 Torr. lieferte drei Fraktionen: a) 1,1 g, Sdp. 90–100°; b) 1,1 g, Sdp. 100–105°, sowie c) 0,9 g, Sdp. über 105°, welches im Kühler kristallisierte: Smp. 98–103°. Aus den ersten beiden Fraktionen wurden durch Sublimation bei 12 Torr ca. 30% des rohen Lactons **11**, Smp. 34–37° (Lit. [3a]: Smp. 43–44°) erhalten. Die Fraktion c) ergab nach Kristallisation aus Wasser ca. 15% des rohen  $\beta, \beta, \gamma, \gamma$ -Tetramethylbutyrolactons (**14**), Smp. 97–100° (Lit. [8]: Smp. 99–100°). Beide Lactone zeigen im IR.-Spektrum eine Lactonbande bei 5,71  $\mu$  ( $CH_2Cl_2$ ).

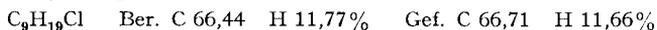
b) Aus  $\alpha, \alpha$ -Dimethylävinylsäure (**15a**). Eine Lösung von 3,6 g (0,025 Mol) der Säure **15a** (nach LAPWORTH hergestellt [4], Smp. 74–77°) in 30 ml abs. Äther wurde unter Rühren zu 0,05 Mol Methylmagnesiumjodid in 200 ml abs. Äther bei 20° getropft. Der zuerst ausfallende, weisse Niederschlag wandelte sich in ein Harz um, welches sich an der Gefässwand absetzte. Nach 2stdg. Sieden unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch mit Eis und 100 ml 2N Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Aus der mit verd.  $KHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung wurden 1,8 g (51%) rohes Lacton **11**, Smp. 38–41°, erhalten. Nach Sublimation bei 40°/12 Torr, Smp. 41–42°. Aus dem  $KHCO_3$ -Extrakt konnte durch Ansäuern und Ausäthern ca. 0,9 g Säure **15a** zurückgewonnen werden.

Versuch zur Herstellung von 4-Hydroxy-2,2,4-trimethyl-pentansäure-dimethylamid (**12**) aus dem Lacton **11**. 24stdg. Behandlung dieses Lactons mit einer 30-proz. Lösung von Dimethylamin in Äthanol bei 0° und 95° oder mit reinem Dimethylamin im Bombenrohr bei 120° ergab jeweils einen festen Rückstand, dessen IR.-Spektrum die Anwesenheit des Amids **12** ( $\lambda_{max}$  in  $CH_2Cl_2$

5,98  $\mu$ ) neben dem Lacton **11** ( $\lambda_{max}$  5,71  $\mu$ ) anzeigte. Beim Versuch, das Amid durch fraktionierte Kristallisation abzutrennen, wandelte es sich unter Abspaltung von Dimethylamin wieder in das Lacton **11** um.

*2,6-Dimethyl-2-heptanol (16b)*. Zu 0,4 Mol Methylmagnesiumjodid in 300 ml abs. Äther wurde unter Rühren eine Lösung von 42 g (0,33 Mol) Isohexylmethylketon [9] in 50 ml abs. Äther so getropft, dass der Äther leicht siedete. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit wässriger Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt und die Ätherschicht abgetrennt. Nach dem Waschen und Trocknen wurde die Ätherlösung eingedampft und das ölige **16b** destilliert: 38,6 g (80%), Sdp. 74–76°/13 Torr (Lit. [9]: Sdp. 48°/7 Torr).

*2,6-Dimethyl-2-chlorheptan (16a)*. 8,2 g (0,06 Mol) 2,6-Dimethyl-2-heptanol (**16b**) wurden mit einem Gemisch von 30 ml konz. Salzsäure und 3 g wasserfreiem Calciumchlorid 1 Std. geschüttelt. Dann wurde die untere wässrige Schicht abgetrennt und die Umsetzung mit einer neuen Portion Salzsäure und CaCl<sub>2</sub> wiederholt. Die obere Schicht wurde abgetrennt, mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und destilliert: 7,8 g (90%), Sdp. 78–80°/35 Torr.



Die *kinetischen Messungen* erfolgten konduktometrisch nach dem früher beschriebenen Verfahren [11]. Die 0,01 M Lösungen der Chloride **1** und **16a** in 80-Vol.-proz. Äthanol waren 0,01 M in bezug auf Triäthylamin. Die mittlere Abweichung vom Mittelwert bei 3 Messungen betrug  $\pm 1,3\%$ .

#### SUMMARY

The syntheses of 4-chloro-1-dimethylamino-4-methyl-pentane (**1**) and 4-chloro-1-dimethylamino-2,2,4-trimethyl-pentane (**2a**) are described.

Institut für Organische Chemie  
der Universität Basel

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. M. BRAUN, C. E. EBNER, C. A. GROB, F. A. JENNY & S. W. TAM, *Tetrahedron Letters* 1965, 4733.
- [2] M. S. KHARASCH & C. F. FUCHS, *J. org. Chemistry* 9, 359 (1944).
- [3] a) C. F. WILCOX & D. L. NEALY, *J. org. Chemistry* 28, 3454 (1963);  
b) A. FRANKE, *Mh. Chem.* 17, 85 (1896).
- [4] A. LAPWORTH, *J. chem. Soc.* 85, 1214 (1904).
- [5] R. S. SCHREIBER, «Organic Syntheses», Bd. 31, 37 (1951); D. S. BRESLOW, R. S. YOST, H. G. WALKER & C. R. HAUSER, *J. Amer. chem. Soc.* 66, 1921 (1944).
- [6] W. E. SILBERMANN & T. HENSHALL, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 4107 (1957).
- [7] R. F. BROWN & M. N. VAN GULICK, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 1083 (1955).
- [8] H. E. BAUMGARTEN, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 979 (1953).
- [9] C. C. PRICE & S. L. MEISEL, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 1497 (1947).
- [10] M. PASTUREAU & M<sup>lle</sup> ZAMENHOF, *Bull. Soc. chim. France* [4] 39, 1430 (1926).
- [11] C. A. GROB, H. P. FISCHER, H. LINK & E. RENK, *Helv.* 46, 1190 (1963).