

**Über halogen- und stickstoffhaltige Derivate
aliphatischer Carbonsäuren, 10. Mitt.*
(Über Reaktionen mit Aluminiumalkylen, 13. Mitt.**):
Über die Reduktion von tertiären α -Nitrocarbonsäureestern
mit LiAlH_4 , Diisobutylaluminiumhydrid und Diäthyl-
aluminiumhydrid**

Von

H. Reinheckel, D. Jahnke und G. Tauber

Aus dem Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften,
Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 27. Mai 1969)

Die Reduktion tertiärer α -Nitroester mit LiAlH_4 verläuft anomal. Infolge Abspaltung der Carboxylgruppe sind Aminoalkane Hauptprodukte dieser Reduktion. Daneben entstehen in geringer Menge unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts α -Hydroxylaminoalkohole. Diese Reaktion wird mit der Reduktion von sekundären α -Nitroestern und von α -Oximinoestern verglichen.

Mit Dialkylaluminiumhydriden erleiden die tertiären Nitroester ebenfalls in der Hauptsache Reduktion unter C—C-Spaltung zu Aminoalkanen. Eine Nebenreaktion führt jedoch über die Stufe der Hydroxylaminoalkohole hinaus zu Aminoalkoholen. Außerdem tritt Alkylierung am Stickstoffatom zu Alkylaminoalkanen bzw. -alkoholen auf.

Halogen and Nitrogen Containing Derivatives of Aliphatic Carboxylic Acids, X (Reactions with Aluminium Alkyls, XIII): Reduction of Tertiary α -Nitro Carboxylic Acid Esters with LiAlH_4 , Diisobutyl Aluminium Hydride, and Diethyl Aluminium Hydride

The reduction of tertiary α -nitro esters with LiAlH_4 proceeds anomalously. As a result of a decarboxylation amino alkanes are

* 9. Mitt.: H. Reinheckel, Mh. Chem. **99**, 2215 (1968).

** 12. Mitt.: H. Reinheckel und R. Gensike, J. Organometal. Chem. **13**, 45 (1968).

the main products of this reductions. Besides α -hydroxylamino alcohols are obtained in small amounts by conservation of the carbon skeleton. This reaction is compared with the reduction of secondary α -nitro esters and of α -oximino esters.

Tertiary α -nitro esters are reduced by dialkyl aluminium hydrides to amino alkanes under cleavage of the C—C-bond. In a side-reaction one obtains amino alcohols via the stage of hydroxylamino alcohols. Besides the nitrogen atom is alkylated leading to alkylamino alkanes respectively alkohols.

Reduktion mit LiAlH_4^*

Es ist bekannt, daß aliphatische Nitrogruppen durch LiAlH_4 zu primären Aminen¹ reduziert werden, während Carbonsäureester mit LiAlH_4 in glatter Reaktion Alkohole geben. Dementsprechend waren bei der Reduktion der von uns dargestellten α -Nitro- α -methylcarbonsäureester² durch LiAlH_4 Aminoalkohole zu erwarten.

Bei den Versuchen wurde LiAlH_4 in Lösung (Diäthyläther, Tetrahydrofuran) oder in Suspension eingesetzt (20—30% Überschuß). Die Reduktion des zutropfenden Nitroesters verlief erwartungsgemäß unter starker Wasserstoffentwicklung, führte aber nicht zu Aminoalkohol³. In anomaler Reaktion entstanden überraschenderweise 2 Substanzen, die beide vom Aminoalkohol verschieden waren. Versuche, mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid, p-Nitrobenzoylchlorid, 3,5-Dinitrobenzoylchlorid oder Pikrinsäure kristallisierte Derivate herzustellen, führten nicht zum Erfolg. Beide Substanzen ließen sich aber durch Destillation in eine leicht siedende, dünnflüssige, wasserhelle, stark nach Amin riechende, und eine höher siedende, viskose, schwach nach Amin riechende Flüssigkeit trennen. Bei den niederen Nitroestern geht die tiefer siedende Fraktion leicht beim Abdestillieren des Äthers mit über. Das Verhältnis beider Substanzen liegt bei 4 : 1 bis 5 : 1, kann aber in Anbetracht der Ätherflüchtigkeit der ersteren Substanz sogar noch etwas höher sein.

Die leicht siedende Fraktion erwies sich als 2-Aminoalkan (1), das sich als neutrales oder saures Oxalat sowie mit Oxalester als substituiertes Oxamid identifizieren ließ.

Die höher siedende Fraktion ist ein 2-Hydroxylamino-1-alkanol (2), das bei Zimmertemperatur ammoniakal. Silbernitratlösung reduziert und nur schwer ein nicht genau definierbares Oxalat gibt.

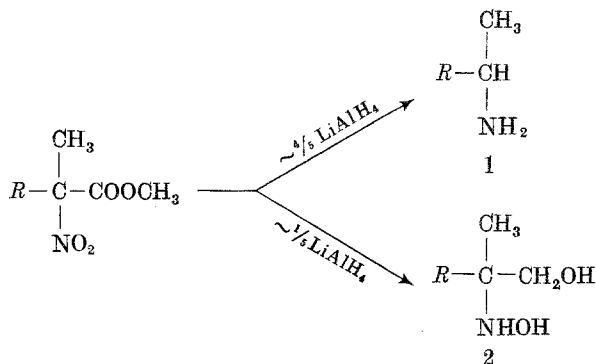
Die α -Hydroxylaminoalkohole explodieren bzw. verpuffen bei der Mikroanalyse, zeigen aber trotzdem bei der Stickstoffbestimmung teil-

* Teil der Dissertation *G. Tauber*, Leipzig 1958.

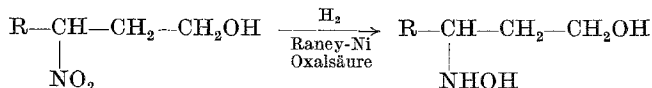
¹ *R. F. Nyström* und *W. G. Brown*, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 3738 (1948).

² *H. Reinheckel* und *G. Tauber*, *Mh. Chem.* **98**, 1944 (1967).

³ Kurzmitt.: *H. Reinheckel* und *G. Tauber*, *Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin* **1**, 43 (1959).



weise richtige Werte. Mit Naphthylisocyanat reagieren sie im Molverhältnis 1 : 2 zu Carbamoyloxyäthylhydroxyharnstoffen. Die bisher beschriebenen Hydroxylaminoalkohole, meist vom Typ der β -Hydroxylaminoalkohole, wurden hauptsächlich durch vorsichtige katalytische Reduktion in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Oxalsäure oder Essigsäure aus den entsprechenden Nitroalkoholen gewonnen⁴.



Ohne Zusatz der schwachen Säuren entstehen Aminoalkohole. Diese Hydroxylaminoalkohole lassen sich durch Destillation nicht reinigen, zeigen aber starke Reduktionswirkung in der Kälte. Der Reaktionsablauf bei den von uns durchgeführten Reduktionen ist unabhängig von den Reaktionsbedingungen. So könnte das eingesetzte LiAlH_4 zunächst mit seinen etwa 10% basischen Zersetzungsprodukten auf den gegen Alkali empfindlichen² Nitroester einwirken. Jedoch bringt die Reduktion des Esters mit einer frisch bereiteten Lösung des Hydrids in Äther die gleichen Ergebnisse. Ebenso kann man keine Änderung des Amin/Hydroxylaminoalkohol-Verhältnisses bei umgekehrter Reaktionsführung beobachten, so daß sich also bis kurz vor Ende der Zugabe das Reduktionsmittel im Unterschub befindet. Letztlich führt auch die Reduktion bei -40°C , wenn also zunächst unter Erhaltung der Nitrogruppe nur die Estergruppe zur Alkoholfunktion reduziert wird, im gleichen Verhältnis zu Amin und Hydroxylaminoalkohol.

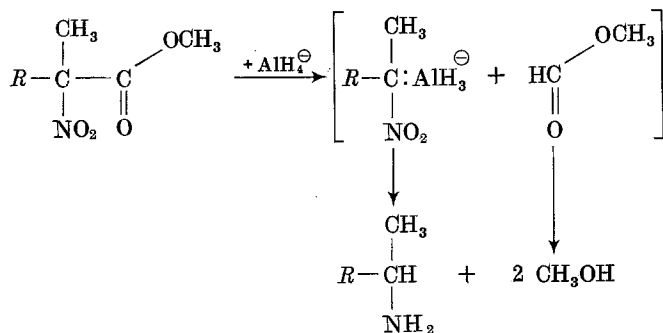
Wahrscheinlich tritt als Zwischenprodukt der Reduktion der α -Nitroalkohol auf, der in einem Gleichgewicht mit Nitroalkan und Formaldehyd steht, die dann zu Amin und Methanol weiter reduziert werden. Nur ein

⁴ E. Schmidt, A. Ascherl und L. Mayer, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2432 (1925).

kleiner Teil des Nitroalkohols wird unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts weiter reduziert und gibt den Hydroxylaminoalkohol. Daß hierbei keine nachweisbaren Mengen Aminoalkohol entstehen, auch nicht beim Einsatz eines großen Hydridüberschusses, wird auf die Bildung eines Chelatkomplexes des Hydroxylaminoalkohols mit Aluminium zurückgeführt, der praktisch unlöslich ist und sich dadurch einem weiteren Angriff des Hydrids entzieht.

Die Bildung des 2-Aminoalkans kann auch durch direkte hydrogenolytische C—C-Spaltung erklärt werden. So ist bekannt, daß ditertiäre Dinitroverbindungen mit LiAlH_4 2 Moleküle Amin ergeben⁵. Ebenso erleiden Furoxane oder Furazane mit LiAlH_4 eine hydrierende C—C-Spaltung⁶, die auch bei gewissen aromatischen Ketonen zu über 50% verläuft^{*, 7}.

In diesen Beispielen polarisieren die beiden Nitrogruppen bzw. die Furoxangruppierung die C—C-Bindung so stark, daß das AlH_4^- -Anion an dieser Stelle zuerst angreift und die Bindung löst. Unsere tertiären Nitroester haben jedoch eine nicht so stark polarisierte C—C-Bindung, was eine Erklärung für die nicht einheitlich, sondern nur zu etwa 80% verlaufende Spaltung wäre.



Vergleichende Betrachtung der Reduktion von α -Oximino-, sekundären und tertiären α -Nitroestern mit LiAlH_4

Die Anomalie in der Reduktion tertiärer α -Nitroester kommt um so überraschender, als α -Oximinoester sowohl in der Fettsäure- als auch

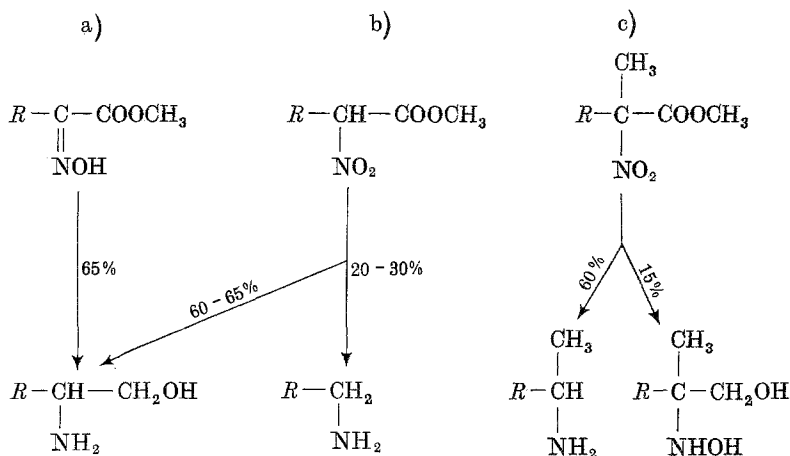
* Eine Zusammenfassung über C—C-Spaltungen und die bei der Reduktion von N—O-Bindungen auftretenden C—C-Spaltungen findet sich bei *Andor Hajós* „Komplexe Hydride“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1966, S. 196, 336.

⁵ *A. Dornow* und *K. J. Fust*, Chem. Ber. **90**, 1774 (1957).

⁶ *A. Dornow*, *K. J. Fust* und *H. D. Jordan*, Chem. Ber. **90**, 2124 (1957).

⁷ *P. Rona* und *U. Feldman*, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1737.

in der Dicarbonsäure-Reihe glatt mit LiAlH_4 die erwarteten 2-Aminoalkohole ergeben^{8, 9}. Das Bindeglied sind die unsubstituierten, sekundären Nitroester, von denen wir nach dem *Kornblum*-Verfahren einige höhere Glieder früher hergestellt hatten⁸. Diese reagieren ebenso wie Oximinoester sauer und werden in der Hauptsache zu denselben Aminoalkoholen wie die Oximinoester reduziert. In einer Nebenreaktion tritt aber schon eine Spaltung des Kohlenstoffgerüsts (Verlust des Carboxyl-C-Atoms) unter Bildung von 1-Aminoalkanen ein⁸.

Reduktionen mit LiAlH_4 

Der Grund für das unterschiedliche Verhalten beider Arten von Nitroester ist sicherlich im Ort des primären Angriffes des Reduktionsmittels zu suchen.

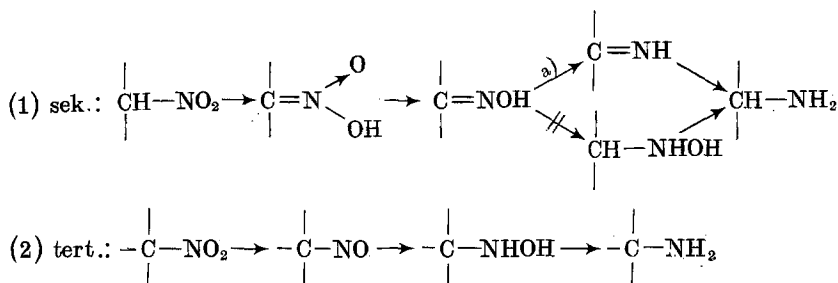
Beim tertiären Nitroester erfolgt der Angriff des Hydrids zu großen Teilen erst an der Estergruppe bzw. der C—C-Bindung, bevor die Nitrogruppe reduziert wird. Intermediär gebildeter Nitroalkohol zerfällt in Formaldehyd und Nitroalkan, das dann zum Aminoalkan weiter reduziert wird. Die sekundären Nitroester dagegen werden zuerst am aciden Wasserstoff angegriffen, wobei unter H_2 -Entwicklung die Nitrogruppe ins Anion der *aci*-Nitroform mit einer C=N-Doppelbindung übergeführt wird, bevor in nennenswertem Maße die Reduktion der Estergruppe bzw. die Spaltung der C—C-Bindung eintritt. Dadurch verläuft die weitere Reduktion vorwiegend über die Stufe des Oximinoesters hinweg und führt zu demselben Reaktionsprodukt wie dieser. Da in den Fällen a) und b) kein Hydroxylaminoalkohol entsteht, kann man annehmen, daß diese

⁸ H. Reinheckel und D. Rankoff, Chem. Ber. **95**, 876 (1962).

⁹ W. Treibs und H. Reinheckel, Chem. Ber. **89**, 58 (1956).

Stufe nicht durchschritten wird (da sie sich als Al-Komplex der weiteren Reduktion entziehen würde), sondern daß aus der Oxim-Stufe erst der Sauerstoff entfernt und dann die C=N-Doppelbindung hydriert wird (Schema 1, Weg a). Bei tertiären Nitroverbindungen dagegen tritt, wenn keine Spaltung des C-Gerüsts erfolgt, die Hydroxylamin-Stufe zwangsläufig auf (Schema 2). Im Schema sind jeweils nur die Neutralkomplexe angegeben.

Reduktionsverlauf mit LiAlH₄



Die Reduktion von sekundären Nitroestern und von Oximinoestern wäre damit grundsätzlich auf den gleichen Reaktionsverlauf zurückgeführt. Nur der geringe Anteil des sekundären Nitroesters, bei dem vor der Isomerisierung der Nitrogruppe zur *aci*-Nitroform Reduktion der Carboxylgruppe bzw. C-C-Spaltung stattfindet, geht durch diese Nebenreaktion in Nitroalkan und Amin über.

Reduktion mit Dialkylaluminiumhydriden

Über die Reduktion von Carbonsäureestern mit Dialkylaluminiumhydriden zu primären Alkoholen liegen gute Erfahrungen vor^{10, 11}, jedoch ist nichts über die Reduktion von Nitroverbindungen bekannt.

Die tertiären α -Nitrocarbonsäureester müßten durch Dialkylaluminiumhydride im Gegensatz zum LiAlH₄ über die Stufe des 2-Hydroxylaminoalkohols hinaus zum 2-Aminoalkohol reduziert werden, da die Bildung eines unlöslichen Chelatkomplexes des 2-Hydroxylaminoalkohols mit dem Aluminium hier nicht zu erwarten ist.

Wir haben das am Beispiel des α -Nitro- α -methyl-n-pelargonsäuremethylesters mit Diisobutyl- und Diäthylaluminiumhydrid untersucht. Bei den Umsetzungen wird das Dialkylaluminiumhydrid im Molverhältnis 1 : 10 (theoret. 1 : 8) angewandt und stets vorgelegt, um ständig einen Überschuß an Reduktionsmittel zu gewährleisten. Die Reduktion in

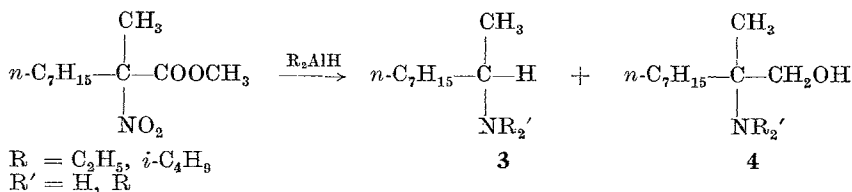
¹⁰ K. Ziegler, K. Schneider und J. Schneider, Ann. Chem. **623**, 9 (1959).

¹¹ H. Reinheckel, Oléagineux **20**, 31 (1965).

Benzol ist stark exotherm und von einer intensiven Gelbfärbung begleitet, die kurz nach dem Ende des Zutropfens wieder verschwindet. Das Reaktionsgemisch ist dann farblos und — wie erwartet — ohne jede Trübung.

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte ist nicht durch Fraktionierung allein, sondern nur durch gaschromatographische Analyse der einzelnen Fraktionen möglich.

Grundsätzlich tritt bei der Reduktion mit beiden organischen Aluminiumhydriden analog der Reduktion mit LiAlH_4 zum überwiegenden Teil C—C-Spaltung ein. Außerdem findet entgegen den Erwartungen eine Alkylierung am Stickstoff statt. Hauptreaktionsprodukte sind demnach 2-Aminononan und N-alkylsubstituierte 2-Aminononane neben 2-Amino-2-methyl-1-nonanol und N-alkylsubstituierten Aminoalkoholen (vgl. Tab. 1).



Die gaschromatographische Identifizierung der Reduktionsprodukte konnte nachträglich durch Alkylierung des 2-Aminononans und 2-Amino-2-methyl-1-nonanols bzw. ihrer Monosubstitutionsprodukte mit entsprechendem Alkyljodid gesichert werden.

Tabelle 1. Reduktion von α -Nitro- α -methyl-*n*-pelargonsäure-methylester mit Dialkylaluminiumhydriden

R_2AlH	2-Aminononan (3)			2-Amino-2methyl-1-nonanol (4)			Gesamt- ausbeute
R =	$-\text{NH}_2$	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R} \end{array}$	$-\text{NR}_2$	$-\text{NH}_2$	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R} \end{array}$	$-\text{NR}_2$	
$i\text{-C}_4\text{H}_9$	27 %	42 %	Spuren	12 %	~ 4 %	—	85 %
C_2H_5	9 %	33 %	8 %	18 %	16 %	Spuren	84 %

Wie also bereits weiter oben vermutet, bleibt die Reduktion des tertiären α -Nitroesters mit Dialkylaluminiumhydriden nicht auf der Stufe des α -Hydroxylaminoalkohols stehen, sondern geht bis zum α -Aminoalkohol. Diese Tatsache unterstützt unsere Annahme eines unlöslichen Al-Chelatkomplexes beim Arbeiten mit LiAlH_4 . Für die C—C-Spaltung dürften die gleichen Gründe wie bei der Reduktion mit LiAlH_4 verant-

wortlich sein, nämlich Polarisierung der C—C-Bindung durch die α -Nitro-estergruppierung. Auch hier verläuft die Spaltung nicht vollständig, sondern nur zu etwa 60% (beim Et_2AlH) bzw. etwa 80% (beim $i-Bu_2AlH$).

Interessant ist die Tatsache, daß sowohl 2-Aminoalkan als auch 2-Aminoalkohol zu großen Teilen am Stickstoff alkyliert wurden. Die Ursache dürfte in der starken Alkylierungstendenz der Dialkylaluminiumhydride gegenüber bestimmten polaren Zwischenstufen liegen, die während der Reduktion der Nitrogruppe auftreten. Zur weiteren Klärung sind hier Untersuchungen über die Umsetzung von einfachen Nitroalkanen mit Dialkylaluminiumhydriden und Trialkylaluminium-Verbindungen erforderlich.

Zu alkylierten Aminen gelangt man auch bei der Reaktion von Nitroverbindungen mit Grignard-Reagentien¹²⁻¹⁴.

Herrn Dr. *F. Falk* möchten wir für die unter seiner Anleitung ausgeführten Mikroelementaranalysen und im besonderen gaschromatographischen Untersuchungen danken.

Experimenteller Teil *

Reduktion von α -Nitroisobuttersäuremethylester

Zu einer Suspension von 20 g (0,526 Mol) gepulv. $LiAlH_4$ in 500 ml absol. Äther, die zuerst 1 Stde. gerührt wird, werden im Laufe von 3 bis 4 Stdn. 30 g (0,204 Mol) α -Nitroisobuttersäuremethylester, gelöst in 150 ml absol. Äther, getropft und noch 1—2 Stdn. zum Sieden erhitzt.

Während dieser Zeit entweicht aus dem Rückflußkühler, der ebenso wie der Tropftrichter mit einem $CaCl_2$ -Rohr verschlossen ist, mit Amin vermischter Wasserstoff. Durch sehr langsame Zugabe von 40 ml Wasser in die sied. Mischung wird der Komplex zersetzt, wobei sich die anorg. Oxide als grauweißes Pulver absetzen. Der Kolbeninhalt wird abgekühlt und abgesaugt. Aus dem trocken gesaugten Oxid lassen sich mit Äther noch weitere Substanzmengen auswaschen. Beim Abdampfen des Äthers sind Anteile des Amins flüchtig und können aus dem Ätherdestillat mittels äther. Oxalsäurelösung als Oxalat ausgefällt werden.

Das als Rückstand verbleibende Gemisch aus 2-Aminopropan und 2-Hydroxylamino-2-methyl-1-propanol (6 g) reduziert ammoniakal. $AgNO_3$ -Lösung in der Kälte und läßt sich durch Destillation schwer trennen. Die oberhalb 100° C übergende Substanz ist dickflüssig, enthält aber noch Isopropylamin.

* Die Analysen (CH, N) ergaben Werte, welche mit den berechneten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

¹² *J. Bewad*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3065 (1907).

¹³ *D. N. Kurssanow* und *P. A. Ssolodkow*, J. obschtsch. Khim. (SSSR) **5**, 1487 (1935).

¹⁴ *H. Gilman* und *R. McCracken*, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1052 (1927).

Das aus dem Äther gefällte saure *Isopropylaminooxalat* $C_3H_9N \cdot C_2H_2O_4$ wird durch Kristallisation aus Isopropylalkohol analysenrein erhalten; farblose Nadeln, Schmp. $161^\circ C$.

*Reduktion von α -Nitro- α -methyl-*n*-buttersäuremethylester*

In gleicher Weise werden 40 g (0,248 Mol) des Esters mit 40 g (1,05 Mol) $LiAlH_4$ (größerer Überschuß als zuvor) in 1200 ml Äther reduziert und nach Zugabe von 80 ml Wasser wie beschrieben aufgearbeitet. Als Ätherrückstand verbleiben 16 g Substanz, die mit festem $NaOH$ getrocknet, filtriert und dann destilliert werden. Zuerst gehen 12 g (66% d. Th.) rohes 2-Aminobutan über, das mit Oxalsäure neutrales Oxalat ergibt. Zwischen 150 und $180^\circ C$ folgen 3 g dickflüssiges, noch nicht reines 2-Hydroxylamino-2-methyl-1-butanol.

Neutrales 2-Aminobutanoxalat $(C_4H_{11}N)_2 \cdot C_2H_2O_4$, Schmp. $208^\circ C$ (Zers.).

*Reduktion von α -Nitro- α -methyl-*n*-valeriansäuremethylester*

Aus 40 g (0,228 Mol) Ester, 40 g (1,05 Mol) $LiAlH_4$, 1200 ml Äther und 80 ml Wasser werden 20 g Rohprodukt erhalten, die durch mehrmalige Destillation über eine kleine Kolonne in zwei Substanzen aufgeteilt werden können.

1. 2-Aminopentan; leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. $73-83^\circ C$. Ausb. 12 g (60% d. Th.).

Neutrales Oxalat $(C_5H_{13}N)_2 \cdot C_2H_2O_4$; aus Äthanol kleine, farblose Nadeln vom Schmp. $222^\circ C$ (Zers.).

N,N' -Di-(1-methylbutyl)-oxamid $C_{12}H_{24}N_2O_2$, durch Einwirkung von Oxalsäurediäthylester auf Amin; aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. $161^\circ C$.

2. 2-Hydroxylamino-2-methyl-1-pentanol vom Sdp.₁₁ $83-87^\circ C$; n_D^{20} 1,4465. Ausb. 6 g (20% d. Th.).

N -Hydroxy- N' -(2-naphthylcarbamoyloxy-1-methyl-1-propyläthyl)- N' -naphthylharnstoff, $C_{28}H_{29}N_3O_4$, durch Umsetzung mit 2 Molen Naphthylisocyanat; aus Essigester und wäßrigem Äthanol kleine, farblose Nadelchen vom Schmp. $178,5-179^\circ C$.

*Reduktion von α -Nitro- α -methyl-*n*-capronsäuremethylester*

Aus 30 g (0,159 Mol) Ester mit 28 g (0,74 Mol) $LiAlH_4$, 1000 ml absol. Äther und später 56 ml Wasser ergeben sich 16 g Rohprodukt. Dessen Fraktionierung im Wasserstrahlvakuum führt wiederum zu 2 Substanzen.

1. 2-Aminohexan vom Sdp.₁₀ $27-30^\circ C$. Ausb. 10 g (63% d. Th.).

Neutrales Oxalat $(C_6H_{15}N)_2 \cdot C_2H_2O_4$; aus Äthanol kleine, farblose Nadeln vom Schmp. $216-218^\circ C$ (Zers.).

N,N' -Di-(1-methylpentyl)-oxamid $C_{14}H_{28}N_2O_2$; aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. $149-150^\circ C$.

2. 2-Hydroxylamino-2-methyl-1-hexanol vom Sdp.₁₀ $80-85^\circ C$; n_D^{20} 1,4510. Ausb. 4,5 g (19% d. Th.).

*Reduktion von α -Nitro- α -methyl-*n*-caprylsäuremethylester*

Aus 40 g (0,184 Mol) Ester, 30 g (0,79 Mol) $LiAlH_4$, 1000 ml Äther und später 60 ml Wasser werden 21 g Rohprodukt erhalten.

Mehrmalige Rektifizierung führt zu:

1. *2-Aminoocetan*, Sdp.₁₀ 53—60° C. Ausb. 13 g (73% d. Th.).

Neutrales *Oxalat* (C₈H₁₉N)₂ · C₂H₂O₄; aus Äthanol kleine, farblose Nadeln, Schmp. 215—216° C (Zers.).

N,N'-*Di-(1-methylheptyl)-oxamid* C₁₈H₃₆N₂O₂; aus Methanol farblose Nadeln, Schmp. 154° C.

2. *2-Hydroxylamino-2-methyl-1-octanol* C₉H₂₁NO₂, Sdp.₁₀ 115—120° C; n_D^{20} 1,4545; Ausb. 5 g (21% d. Th.).

Reduktion von α-Nitro-α-methyl-n-pelargonsäuremethylester

Aus 45 g (0,195 Mol) Ester, 30 g (0,79 Mol) LiAlH₄, 1200 ml Äther und später 60 ml Wasser ergeben sich 22 g Rohprodukt.

Mehrmaliges Fraktionieren über eine kleine Kolonne führt zu 2 Substanzen.

1. *2-Aminononan*, Sdp.₉ 62—66° C, Ausb. 17 g (61% d. Th.).

Neutrales *Oxalat* (C₉H₂₁N)₂ · C₂H₂O₄; aus Äthanol kleine, farblose Nadeln, Schmp. 217° C (Zers.).

N,N'-*Di-(1-methyloctyl)-oxamid* C₂₀H₄₀N₂O₂; aus Methanol farblose Nadeln, Schmp. 160—161° C.

2. *2-Hydroxylamino-2-methyl-1-nonanol*, Sdp.₉ 125—127° C; n_D^{20} 1,4553. Ausb. 4 g (11% d. Th.).

N-Hydroxy-N-(2-naphthylcarbamoyloxy-1-methyl-1-heptyläthyl)-N'-naphthylharnstoff C₃₂H₃₇N₃O₄; aus Äthanol/Wasser kleine, farblose Nadelchen, Schmp. 171° C.

*Reduktion von α-Nitro-α-methyl-n-pelargonsäuremethylester mit Diisobutylaluminiumhydrid**

Zu 182 g (1,28 Mol) Diisobutylaluminiumhydrid in 250 ml absol. Benzol werden bei —5 bis +5° in 2,5 Stdn. 29,6 g (0,128 Mol) α-Nitro-α-methyl-n-pelargonsäuremethylester in 40 ml absol. Benzol getropft. Die Reaktion ist bis zum Ende des Zutropfens exotherm, das Reaktionsgemisch färbt sich bei jedem Tropfen intensiv gelb, anschließend tritt Entfärbung auf. Nach 3stdg. Erwärmen erst auf 20°, später 50°, wird abgekühlt, in 500 ml eiskalte 6*n*-NaOH gegossen, getrennt, ausgesalzen und mit Äther extrahiert. Während der Umsetzung und Hydrolyse tritt in einer Kühlfalle (—78°) kein Kondensat auf. Die äther. Lösung wird über Na₂SO₄ und NaOH getrocknet und im Vak. eingengt.

Der Rückstand (22 g) wird im Vak. destilliert, die einzelnen Fraktionen werden gaschromatographisch untersucht.

1. *2-Aminononan*; Sdp.₁₁ 78—79°; n_D^{20} 1,4274, Ausb. 5,0 g (27% d. Th.). Saures *Oxalat* C₉H₂₁N · C₂H₂O₄; aus Äthanol Nadeln vom Schmp. 189 bis 192° (Zers.).

2. *N-Isobutyl-2-aminonan* C₁₃H₂₉N; Sdp.₈ 107—108°; n_D^{20} 1,4332, Ausb. 10,7 g (42% d. Th.).

N-Phenyl-N'-[isobutyl-(1-methyloctyl)]-thioharnstoff C₂₀H₃₄N₂S; mit Phenylsenfö; aus wäbr. Äthanol filzige Nadeln vom Schmp. 70—72°.

N-α-Naphthyl-N'-[isobutyl-(1-methyloctyl)]-harnstoff C₂₄H₃₆N₂O; mit α-Naphthylisocyanat, aus wäbr. Äthanol winzige Nadelchen, Schmp. 97—103°.

* Die Ausbeuten an Aminen bei den Reduktionen mit (*i*-C₄H₉)₂AlH und (C₂H₅)₂AlH wurden mittels Gaschromatographie bestimmt.

3. *2-Amino-2-methyl-1-nonanol*, Ausb. 2,7 g (12% d. Th.).
 4. *N-Isobutyl-2-amino-2-methyl-1-nonanol*, Ausb. 1,1 g (4% d. Th.).
- Gesamtausbeute: 85% d. Th.

*Reduktion von α -Nitro- α -methyl-*n*-pelargonsäuremethylester mit Diäthylaluminiumhydrid*

Analog vorstehender Umsetzung werden 24,5 g (0,106 Mol) α -Nitro- α -methyl-*n*-pelargonsäuremethylester in 30 ml absol. Benzol in 2 Stdn. zu 93 g (1,06 Mol) Diäthylaluminiumhydrid in 120 ml absol. Benzol getropft. Nach der Aufarbeitung verbleiben 19,2 g zur Fraktionierung und Gaschromatographie.

1. *2-Aminononan*, Ausb. 1,35 g (9% d. Th.).
 2. *N-Äthyl-2-aminononan* C₁₁H₂₅N; Sdp.₁₂ 94—95°; n_D^{20} 1,4297, Ausb. 6,0 g (33% d. Th.).
 3. *N,N-Diäthyl-2-aminononan*, Ausb. 1,7 g (8% d. Th.).
 4. *2-Amino-2-methyl-1-nonanol*, Ausb. 3,3 g (18% d. Th.).
 5. *N-Äthyl-2-amino-2-methyl-1-nonanol*, Ausb. 3,5 g (16% d. Th.).
- Gesamtausbeute: 84% d. Th.