

Wolfgang Kirmse und Max Buschhoff

Reaktionen der β -Alkoxyalkyl-carbene

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

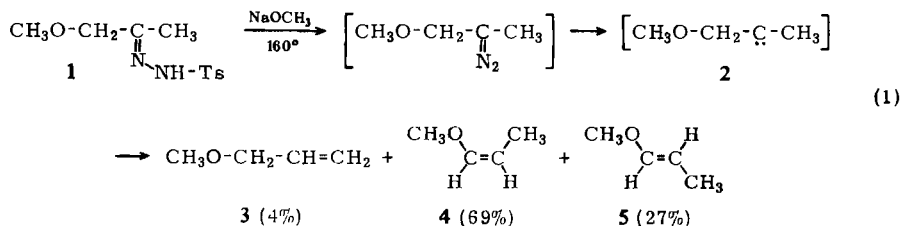
(Eingegangen am 11. November 1966)

β -Alkoxyalkyl-carbene wurden aus Alkoxyketon-tosylhydrazonen und β -Alkoxy-diazoalkanen erzeugt. Als Endprodukte entstehen Enoläther und Alkoxycyclopropane. Die intramolekularen Reaktionen entsprechen qualitativ denen der Alkylcarbene. Die Produktverhältnisse sind jedoch charakteristisch verändert: β -Alkoxygruppen fördern die Wanderung weiterer β -Substituenten (H, Alkyl, Alkoxy) zum Carben-Kohlenstoff. Eine Deutung dieses Effekts und der Isomenverhältnisse wird vorgeschlagen.

Bei der Untersuchung γ -substituierter Alkylcarbene fanden wir, daß Phenyl-, Vinyl-, Methoxy- und Dimethylaminogruppen die Einschlebung in benachbarte C–H-Bindungen erschweren¹⁾. Wir berichten nun über das andersartige Verhalten von β -Alkoxyalkyl-carbenen²⁾.

1. Methyl-methoxymethyl-carben (2)

2 wurde durch alkalisch-thermische Spaltung des Methoxyaceton-tosylhydrazons (1) (Tosyl = *p*-Toluolsulfonyl) mit Natriummethylat in Diglykol-dimethyläther (Diglyme) bei 160° erzeugt. Diese viel verwendete Reaktion ist der Thermolyse von Diazoalkanen äquivalent³⁾. Als Endprodukte fanden wir die durch Wasserstoffverschiebung entstandenen Äther **3–5**, deren Mengenverhältnis in Gl. (1) angegeben ist. 2-Methoxy-propen (Produkt einer Methoxylwanderung) trat nicht auf.



1) W. Kirmse, H. J. Schladetsch und H. W. Bücking, Chem. Ber. 99, 2579 (1966).

2) Vorläuf. Mitteil.: W. Kirmse und M. Buschhoff, Angew. Chem. 77, 681 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 692 (1965).

3) J. W. Powell und M. C. Whiting, Tetrahedron [London] 7, 305 (1959); 12, 168 (1961); L. Friedman und H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 81, 5512 (1959); 82, 1002 (1960); 83, 3159 (1961); vgl. auch W. Kirmse, B. G. v. Bülow und H. Schepp, Liebigs Ann. Chem. 691, 41 (1966).

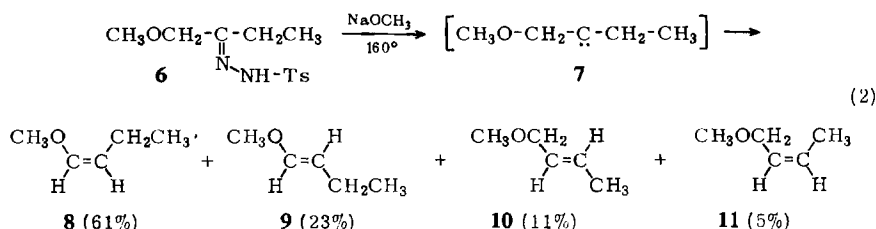
Die isomeren Äther 3–5 wurden durch Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert; die Zuordnung von *cis*- und *trans*-1-Methoxy-propen-(1) (4 und 5) ist durch die Kopplungskonstante der olefinischen Protonen im NMR-Spektrum⁴⁾ gesichert (J_{cis} 6.6 Hz, J_{trans} 12.6 Hz).

Die analoge Umsetzung des Butanon-(2)-tosylhydrazons liefert Buten-(1) (5%), *cis*-Buten-(2) (28%) und *trans*-Buten-(2) (67%)⁵⁾. Übereinstimmung mit den Resultaten der Gl. (1) besteht im geringen Anteil des 1-Olefins. Eine orientierende Wirkung der Methoxygruppe ist daher nicht festzustellen. Deutlich verschieden ist das Verhältnis der *cis/trans*-Isomeren. In beiden Reaktionen entsteht überwiegend das thermodynamisch stabilere Produkt (*trans*-Buten-(2), *cis*-1-Methoxy-propen-(1)).

Exakte Messungen des Gleichgewichts $4 \rightleftharpoons 5$ liegen nicht vor, jedoch entsteht bei säurekatalysierten Reaktionen — unter Bedingungen, die eine Äquilibration erwarten lassen — überwiegend 4^{6,7)}. Auch nach einer von *Viehe*⁸⁾ aufgestellten Regel über Isomerenpaare mit bevorzugter *cis*-Struktur sollte 4 das thermodynamisch stabilere Isomere sein. Allyläther werden durch starke Basen selektiv zu *cis*-Propenyläthern isomerisiert⁹⁾. Methylat ist jedoch kein wirksamer Katalysator dieser Reaktion⁹⁾. Auch unter unseren Versuchsbedingungen blieb 3 unverändert. Daher ist die Möglichkeit auszuschließen, daß nennenswerte Mengen 4 aus 3 hervorgehen.

2. Methoxymethyl-äthyl-carben (7)

In 7 können Wasserstoffverschiebungen aus einer Methoxymethylgruppe und einer Äthylgruppe konkurrieren. Der Substituenten-Effekt von Methoxyl im Vergleich zu Methyl sollte daher klar zu erkennen sein. Alkalisch-thermische Spaltung des 1-Methoxybutanon-(2)-tosylhydrazons (6) wie in Abschnitt 1. ergab vier isomere Äther (8–11), deren Mengenverhältnis in Gl. 2 angegeben ist.



Die Strukturzuordnung der 1-Methoxy-butene-(1) (8, 9) wurde wieder durch die Kopplungskonstanten der Vinylprotonen im NMR-Spektrum gesichert (J_{cis} 6.0 Hz, J_{trans} 12.0 Hz). 1-Methoxy-butene-(2) wurde schon mehrfach beschrieben¹⁰⁾, jedoch

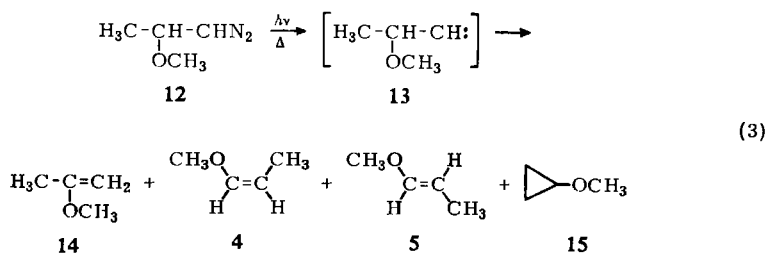
- 4) F. Bohlmann, C. Arndt und J. Starnick, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 1605.
 5) L. Friedman und H. Shechter, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5512 (1959).
 6) M. Farina, M. Peraldo und G. Bressan, *Chim. et Ind.* **42**, 967 (1960), *C. A.* **55**, 11284 (1961).
 7) W. L. Howard, E. C. Jacobsen und R. A. Newton, *J. org. Chemistry* **26**, 3574 (1961).
 8) H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **93**, 1697 (1960); *Angew. Chem.* **72**, 581 (1960); **75**, 1124 (1963).
 9) T. J. Prosser, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1701 (1961); C. C. Price und W. J. Snyder, ebenda **83**, 1773 (1961); *Tetrahedron Letters* [London] **1962**, 69; *J. org. Chemistry* **27**, 4639 (1962); C. D. Broaddus, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3706 (1965).
 10) E. Charon, *Ann. Chimie* (7) **17**, 255 (1899); R. C. Waters und C. A. Vander Werf, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 709 (1954); E. Müller und W. Rundel, *Angew. Chem.* **70**, 105 (1958); S. Mamedov und B. K. Zeinalov, *J. allg. Chem.* (russ.) **28**, 1831 (1958), *C. A.* **53**, 1106 (1959).

ohne Erwähnung von *cis/trans*-Isomeren. Wir stellten daher Vergleichspräparate durch Methylierung von *cis*- und *trans*-Crotylalkohol mit Natriumhydrid/Methyljodid dar. Die IR-Spektren zeigten charakteristische Banden: **10** bei 971 und 963/cm, **11** bei 689/cm.

Nach Gl. (2) erfolgt in **7** die Wasserstoffverschiebung bevorzugt von der Methoxymethylgruppe her: 1-Methoxy-butene-(1) und 1-Methoxy-butene-(2) entstanden im Verhältnis 5,3 : 1. Das Verhältnis **8** : **9** = 2,65 ist ähnlich wie **4** : **5** = 2,55; dagegen ist das Verhältnis **10** : **11** = 2,2 ähnlich wie *trans/cis*-Buten-(2) = 2,4⁵⁾. Höchstwahrscheinlich überwiegen bei beiden Isomerenpaaren **8/9** und **10/11** die thermodynamisch stabileren Verbindungen (vgl. die Diskussion in Abschnitt 1).

3. [1-Methoxy-äthyl]-carben (**13**)

Als Ausgangsmaterial für **13** wurde 2-Methoxy-1-diazo-propan (**12**) durch alkalische Spaltung des entsprechenden Nitrosoharnstoffs in Methylcyclohexan-Lösung dargestellt (Ausb. 70–75%). Belichtung und katalytische Zersetzung wurden bei Raumtemperatur ausgeführt, die Thermolyse durch Eintropfen der Methylcyclohexan-Lösung von **12** in siedendes Diglyme. Die Reaktionsprodukte in Gl. (3) wurden durch Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert. Über die Mengenverhältnisse und Ausbeuten unterrichtet Tab. 1.



Tab. 1. Zersetzung von 2-Methoxy-1-diazo-propan (**12**)

	Ausb. a) %	Zusammensetzung %			
		14	4	5	15
Photolyse b) (Quarz)	78	62	6	17	15
Photolyse b) (Glas)	85	53	6	25	16
Thermolyse c) (160°)	88	85	2	10	2
Cu-Katalyse	62	98	Spur	2	—
CuCl-Katalyse	46	98	Spur	2	—

a) Bezogen auf eingesetzte Diazoverbindung.

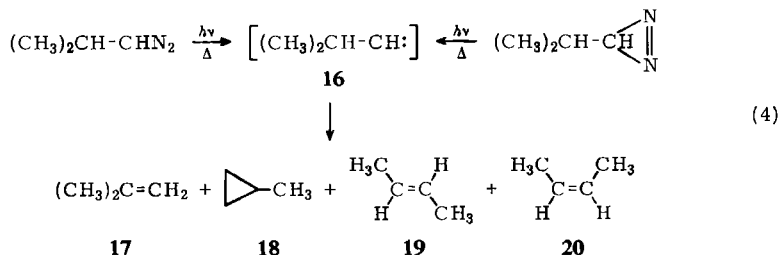
b) Hg-Dampflampe Q 81 (Hanau).

c) In siedendem Diglyme.

14 ist das Produkt einer 1,2-Wasserstoffverschiebung. **4** und **5** können sowohl durch Methylwanderung als auch durch Methoxylwanderung entstanden sein. Die Ergebnisse des folgenden Abschnitts machen es sehr wahrscheinlich, daß nur die Methylgruppe wandert. Auffallend ist die vorwiegende Bildung des thermodynamisch

weniger stabilen *trans*-Isomeren **5**, während aus Methyl-methoxymethyl-carben (**2**) vorwiegend **4** entstand. **15** ist das Ergebnis einer Einschiebung in die C—H-Bindungen der Methylgruppe.

Zum Vergleich mit **13** bietet sich Isopropylcarben (**16**) an, dessen Folgeprodukte in Gl. (4) und Tab. 2 zusammengestellt sind.



Tab. 2. Folgeprodukte des Isopropylcarbena (**16**)

	17	18	19	20
Diazoisobutan, Photolyse ¹¹⁾	52	39	5	4
Thermolyse ¹¹⁾	57	43	—	—
Isopropyldiazirin, Photolyse ¹²⁾	53.6	29.4	9.3	7.7
Thermolyse ¹²⁾	53.7	45.5	0.5	0.3

In **16** stehen zwei Methylgruppen zur Cyclopropanbildung und Methylwanderung zur Verfügung, in **13** nur eine. Hat die Methoxygruppe keinen Einfluß auf das Verhalten des Carbena, so lassen sich aus den Resultaten mit **16** statistisch folgende „Erwartungswerte“ für **13** ableiten:

	14	4 + 5	15
Photolyse	68—74	6—11	19—27
Thermolyse	70—73	Spuren	27—30

Wie Tab. 1 zeigt, tritt unter dem Einfluß der Methoxygruppe die Cyclopropanbildung zugunsten der 1.2-Verschiebungen zurück, besonders deutlich bei der Thermolyse. In allen Versuchen ist das Ausmaß der Methylwanderung wesentlich größer als erwartet.

Die Photolyse führt zu energiereicheren Zwischenstufen als die thermische Zersetzung. Prozesse mit höherer Aktivierungsenergie nehmen daher bei der Photolyse an Bedeutung zu. Man kann hieraus für **16** als Reihenfolge der Aktivierungsenergien abschätzen: H-Verschiebung \leq Cyclopropanbildung < Methylwanderung. Bei **13** scheint sich die Reihenfolge umzukehren: H-Verschiebung < Methylwanderung < Cyclopropanbildung.

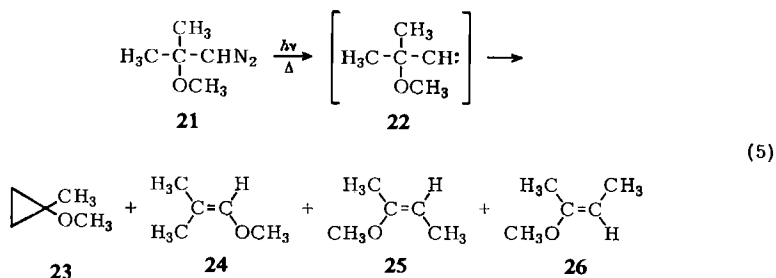
¹¹⁾ H. D. von Scholz, Dissertat., Univ. Marburg 1966.

¹²⁾ A. M. Mansoor und I. D. R. Stevens, Tetrahedron Letters [London] 1966, 1733.

Die katalytische Zersetzung von **12** mit Kupfer oder Kupfer(I)-chlorid (hierbei treten keine „freien“ Carbene auf) ergab fast nur **14**. Vergleichswerte für Diazoisobutan liegen nicht vor, doch lieferte das analog gebaute 1-Diazo-2-äthyl-butan bei kupferkatalysierter Zersetzung ebenfalls 98% 2-Äthyl-buten-(1)¹³⁾.

4. [α -Methoxy-isopropyl]-carben (**22**)

22 wurde aus 2-Methoxy-1-diazo-2-methyl-propan (**21**) in Pentan-Lösung unter verschiedenen Bedingungen erzeugt. Die Reaktionsprodukte sind in Gl. (5) und Tab. 3 zusammengestellt. Auch eine säurekatalysierte Zersetzung von **21** ist in Tab. 3 aufgenommen.



Tab. 3. Zersetzung von 2-Methoxy-1-diazo-2-methyl-propan (**21**)

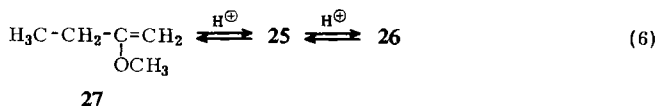
	Ausb. %	Zusammensetzung %				27
		23	24	25	26	
Photolyse (Quarz)	51	35	0.5	22	42.5	—
Photolyse (Glas)	57	23	1	21	55	—
Thermolyse (160°)	96	14	—	29	49	8
Cu-Katalyse	50	—	—	20	80	—
CuCl-Katalyse	26	—	—	19	81	—
NaHSO ₄ -Katalyse	—	—	8	9	18	65

1-Methoxy-1-methyl-cyclopropan (**23**) wurde zum Vergleich aus 2-Methoxy-propen und Diazomethan unter Kupfer(I)-chlorid-Katalyse dargestellt; 1-Methoxy-2-methyl-propen-(1) (**24**) und 2-Methoxy-buten-(2) (**25** + **26**) wurden nach bekannten Methoden gewonnen. Die Strukturzuordnung der *cis/trans*-Isomeren **26** und **25** ist nicht sicher. Nur **26** konnte annähernd rein erhalten werden. Das NMR-Signal des Vinyl-Protons von **26** liegt bei 4.34 ppm (gegen Tetramethylsilan als inneren Standard in CCl₄). Nach einer von Pascual et al.¹⁴⁾ angegebenen Regel berechnet man für **26** 4.37 ppm, für **25** 4.18 ppm. Das Methoxyl-Signal von **25** (im Gemisch mit **26**) liegt bei 3.51 ppm in Übereinstimmung mit **4** und **8**; das Methoxyl-Signal von **26** liegt bei 3.44 ppm, in Übereinstimmung mit **5** und **9**.

¹³⁾ K. Horn, Diplomarb., Univ. Marburg 1966.

¹⁴⁾ C. Pascual, J. Meier und W. Simon, Helv. chim. Acta **49**, 164 (1966).

Unter der Einwirkung von Natriumhydrogensulfat entstanden aus 2-Methoxy-buten-(2) (**25** + **26**) und 2-Methoxy-buten-(1) (**27**) Gemische etwa gleicher Zusammensetzung (Versuchsteil S. 1504). Das „Gleichgewichts“-Verhältnis **26/25** beträgt 6–9. **26** ist demnach das thermodynamisch stabilere Isomere. Dieser Befund scheint der getroffenen Zuordnung zunächst zu widersprechen. Da bei den 1-Methoxy-propenen das *cis*-Isomere stabiler ist, bei den Butenen-(2) das *trans*-Isomere, möchte man bei einfacher Überlagerung der Strukturelemente **25** die größere Stabilität zuschreiben. Eine Betrachtung am Kalottenmodell zeigt jedoch, daß in **25** die bevorzugte ekliptische Einstellung der O—CH₃-Gruppe zur Doppelbindung¹⁵⁾ behindert ist. Hierdurch könnte eine Umkehrung der Stabilitätsverhältnisse eintreten.



Die säurekatalysierte Zersetzung von **21** ergab **27** als Hauptprodukt. Wie aus Tab. 3 hervorgeht, weist nur die Thermolyse von **21** eine geringe säurekatalysierte Komponente auf; bei der Photolyse und Kupfer-Katalyse entstand kein **27**. Der geringe Anteil an **24** beweist, daß im 2-Methoxy-isopropyl-carben ganz überwiegend eine Methylgruppe unter Bildung von **25** und **26** wandert.

Tab. 4. Folgeprodukte des tert.-Butylcarbans

	1.1-Dimethyl- cyclopropan	2-Methyl- buten-(2)
Diazoneopentan, Photolyse ¹³⁾	51.5	46.5 ^{a)}
Thermolyse ⁵⁾	92	7 ^{a)}
Kupfersalz-Katalyse ¹³⁾	30	52 ^{a)}
tert.-Butyldiazirin, Photolyse ¹²⁾	51	49
Thermolyse ¹²⁾	92	8

a) Rest 2-Methyl-buten-(1).

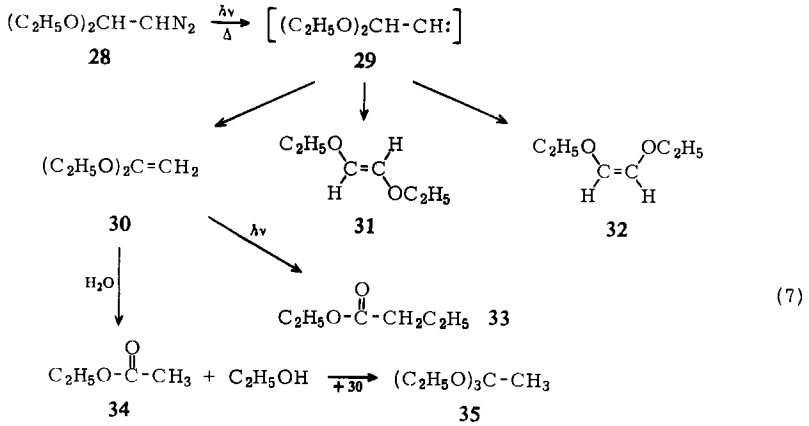
Der Vergleich zwischen **22** und tert.-Butylcarben (Tab. 4) läßt sich wie in Abschnitt 3. durchführen. Ohne Einfluß der Methoxygruppe sollte das Verhältnis Cyclopropan/Olefin bei beiden Carbenen gleich sein. Besonders bei der Thermolyse sind die beobachteten Unterschiede recht drastisch: bei tert.-Butylcarben überwiegend C—H-Einschiebung, bei **22** überwiegend Methylwanderung. Wie bei **13** scheint sich auch hier unter dem Einfluß der Methoxygruppe die Reihenfolge der Aktivierungsenergien zugunsten der Methylwanderung umzukehren.

5. Diäthoxymethyl-carben (**29**)

Bei **29** sind als Stabilisierungsreaktionen nur 1.2-Verschiebung von Wasserstoff zu Keten-diäthylacetal (**30**) und von Äthoxyl zu 1.2-Diäthoxy-äthylen (**31** + **32**) denkbar. Als Vorstufe zu **29** wurde Diazoacetaldehyd-diäthylacetal (**28**) in Äther- oder Pentan-Lösung durch alkalische Spaltung des entsprechenden Nitrosoharnstoffs dargestellt (Ausb. 87–88%). Über festem Ätzkali getrocknete Lösungen von **28** ergaben bei der

¹⁵⁾ N. L. Owen und N. Sheppard, Proc. chem. Soc. [London] 1963, 264.

Umsetzung lediglich Hydrolyse- bzw. Alkoholyseprodukte des Keten-diäthylacetals, Essigsäure-äthylester (34) und Orthoessigsäure-äthylester (35) (Gl. 7 und Tab. 5). Wurde die Lösung von 28 über Natrium getrocknet, so ließ sich nach der Photolyse Keten-diäthylacetal gaschromatographisch nachweisen. Hierzu mußte die Belichtung sofort nach dem Verschwinden von 28 abgebrochen werden, sonst ging 30 in Buttersäure-äthylester (33) über. Diese photochemische Umwandlung bestätigten wir in einem Kontrollversuch mit reinem 30. Baldwin und Walker¹⁶⁾ berichteten kürzlich über die analoge Reaktion des Phenylketen-diäthylacetals.



Da die Trocknung über Natrium mit erheblichen Verlusten an 28 verbunden war und 30 wegen seiner Polymerisationsneigung nicht quantitativ erfaßt werden konnte, führten wir die Versuche zu Tab. 5 in „feuchten“ Lösungen aus. Die Summe 33 + 34 + 35 gibt ein Maß für die Wasserstoff-Verschiebung in 29. Bei allen Zersetzungsverfahren trat daneben Äthoxyl-Wanderung ein; überwiegend entstand das *trans*-Isomere 31.

Tab. 5. Zersetzung von Diazoacetaldehyd-diäthylacetal (28)

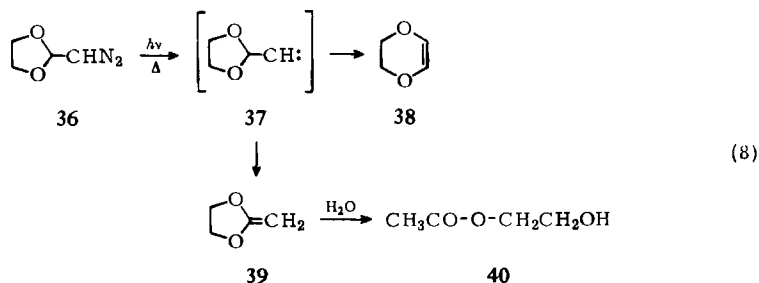
	Ausb. %	Zusammensetzung %				
		31	32	33	34	35
Photolyse (Quarz)	47	47	19	2	20	12
Photolyse (Glas)	67	35	18	—	37	10
Thermolyse (160°)	59	29	3	—	62	6
Cu-Katalyse	33	69	5	—	17	9
CuCl-Katalyse	32	57	5	—	21	17

6. 1.3-Dioxolanyl-(2)-carben (37)

Diazoacetaldehyd-glykolacetal (36) wurde in ähnlicher Weise wie 28 dargestellt und umgesetzt. Die Alkoxywanderung führt bei 37 unter Ringerweiterung zu 1.4-Dioxen (38). Keten-glykolacetal (39), das Resultat der Wasserstoff-Verschiebung, konnte nicht direkt nachgewiesen werden und wurde nur in Form seines Hydrolyseprodukts Glykolmonoacetat (40) gefaßt. Außer 38 und 40 entstand eine Reihe weiterer,

¹⁶⁾ J. E. Baldwin und L. E. Walker, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3769, 4191 (1966).

nicht identifizierter Verbindungen. In Tab. 6 sind daher die Absolut-Ausbeuten angegeben. Die Tendenz zur Alkoxywanderung war bei **37** deutlich geringer als bei **29** (die Belichtung in Glasgefäßen bildet eine schwer deutbare Ausnahme). Allerdings führt die Ringstruktur von **37** zwangsläufig zu einem *cis*-1,2-Dialkoxy-äthylen, dessen Bildung auch aus **29** nur in geringer Ausbeute erfolgt.



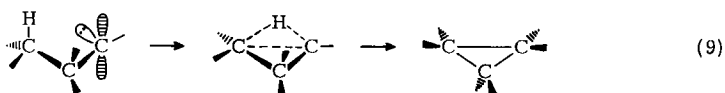
Tab. 6. Zersetzung von Diazoacetaldehyd-glykolacetal (**36**)

	Ausb. %	38	40
Photolyse (Quarz)	1.2	33	
Photolyse (Glas)	11.3	29	
Thermolyse (160°)	4.7	21	
Cu-Katalyse	0.9	12	
CuCl-Katalyse	1.7	10	

7. Diskussion der Ergebnisse

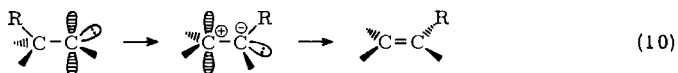
Wie in dieser Arbeit durch intramolekulare Konkurrenz oder durch Vergleich mit geeigneten Alkylcarbenen gezeigt wurde, fördern β -Alkoxygruppen die Wanderung weiterer β -Substituenten (H, Alkyl, Alkoxy) zum Carben-Kohlenstoff!

Dieser Effekt steht im Gegensatz zu dem hemmenden Einfluß der Alkoxygruppe in γ -Stellung auf die Einschlebung des Carbens in γ -C—H-Bindungen¹⁾. Die Wirkung von γ -Substituenten ist vorwiegend induktiv; dies spricht gegen das Auftreten von Partialladungen und für einen Synchronprozeß, bei dem die Wasserstoffübertragung gleichzeitig mit der Knüpfung der neuen C—C-Bindung erfolgt¹⁾. Die sterischen Voraussetzungen für einen solchen Synchronprozeß sind bei der γ -C—H-Einschiebung gegeben: bei nur geringer Deformation des Moleküls kann eine Überlappung der C—H-Bindung mit dem leeren p-Orbital des (Singulett-) Carbens und gleichzeitig ein Angriff des nichtbindenden Elektronenpaares auf den γ -Kohlenstoff eintreten (Gl. 9).

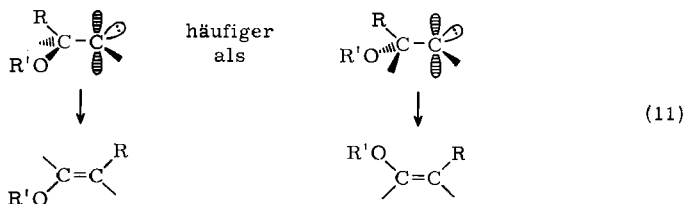


Für die Verschiebung eines β -Substituenten unter Olefinbildung ist eine solche Formulierung wegen der ungünstigen Orientierung des besetzten sp^2 -Orbitals nicht möglich. Hier wird die Wanderung des Substituenten der Ausbildung einer Doppel-

bindung voraussagen, wie es in Gl. (10) stark übertreibend in zwei Reaktionsschritten dargestellt ist. Eine Alkoxygruppe in β -Stellung sollte diesen Prozeß durch Stabilisierung der positiven (Partial-)Ladung fördern.



Die hier mitgeteilten Carben-Reaktionen zeigen Stereoselektivität, wenn die Olefinbildung zu *cis/trans*-Isomeren führt. Häufig, aber nicht immer (vgl. Abschnitt 3.), entsteht bevorzugt die thermodynamisch stabilere Verbindung. Wir können daher die Isomerenverhältnisse nicht mit „product approach control“ erklären. Ein konsistentes Bild ergibt sich, wenn wir die *anti*-Stellung der Alkoxygruppe $\text{R}'\text{O}$ zum nichtbindenden Elektronenpaar als Vorzugskonformation des Carbens annehmen (Gl. 11). Im gebildeten Olefin erscheint dann der umgelagerte Rest R bevorzugt in *trans*-Stellung zur Alkoxygruppe. Dieser Regel fügen sich alle in dieser Arbeit erhaltenen Isomerenpaare (**25** und **26** unter der Voraussetzung richtiger Zuordnung).



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, Frau *H. Geißler* und Fräulein *H. Lust* für experimentelle Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

1. Methyl-methoxymethyl-carben (2)

Methoxyaceton-tosylhydrazon (**1**): 31.5 g (0.17 Mol) *Tosylhydrazin*¹⁷⁾ in 400 ccm *n HCl* wurden mit 15 g (0.17 Mol) *Methoxyaceton*¹⁸⁾ versetzt. Ein Teil des Tosylhydrazons schied sich bei Raumtemp. ölig ab und wurde durch Anreiben mit wenig Äther zur Kristallisation gebracht. Die wäßr. Lösung wurde angeimpft, 4–6 Stdn. auf 3–5° gekühlt und der Niederschlag abgesaugt. Man löste das Produkt (39 g = 90%) in 30 ccm Methanol bei 50–60° und ließ es im Kühlschrank nach Animpfen langsam auskristallisieren. Ausb. 30 g (69%), Schmp. 75–76°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (256.3) Ber. C 51.56 H 6.29 N 10.93 Gef. C 51.81 H 6.28 N 10.96

Alkalisches-thermische Spaltung von 1: **1** wurde mit 1.2 Äquivv. *Natriummethylat* in siedendem Diglykol-dimethyläther (Diglyme), wie früher¹⁹⁾ beschrieben, umgesetzt. Die gaschromatographische Analyse (Beckman GC 2, 6-m-Säule, 15% Tetraäthylenglykol-dimethyläther auf Sterchamol, 40°, 33 ccm/Min. Wasserstoff) ergab *3-Methoxypropen*-(**1**) (**3**)²⁰⁾ (4%), *cis*-**1**-

¹⁷⁾ K. Freudenberg und F. Blümmel, Liebigs Ann. Chem. **440**, 45 (1924).

¹⁸⁾ H. R. Henze und N. E. Rigler, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1350 (1934).

¹⁹⁾ W. Kirmse und G. Wächtershäuser, Tetrahedron [London] **22**, 63 (1966).

²⁰⁾ J. C. Irvine, J. L. A. Macdonald und S. W. Soutar, J. chem. Soc. [London] **107**, 337 (1915), dort S. 350.

Methoxy-propen-(1) (4)⁶ (69%) und *trans-1-Methoxy-propen-(1)* (5)⁶ (27%). Retentionszeiten: 3 9.3 Min., 4 10.3 Min., 5 11.5 Min. 3–5 wurden durch Vergleich mit authent. Proben identifiziert. 4 und 5⁶ wurden durch präparative Gaschromatographie (Säule 2×200 cm, 20% Dinonylphthalat auf Kieselgur, 22°, 0.5 atü Helium) getrennt und durch das NMR-Spektrum die Komponente niederer Retentionszeit als *cis*-Isomeres identifiziert (entgegen *DePuy* et al.²¹).

NMR (Varian A-60, in CCl₄ gegen TMS als inneren Standard): 4: d 1.43 und d 1.55 (CH₃), s 3.52 (OCH₃), q 4.23 und q 4.34 (H²), q 5.74 und q 5.85 ppm (H¹); $J_{1,2} = 6.6$ Hz.

5: d 1.46 und d 1.58 (CH₃), s 3.45 (OCH₃), q 4.49 und q 4.70 (H²), q 6.09 und q 6.30 ppm (H¹); $J_{1,2} = 12.6$ Hz.

2. Methoxymethyl-äthyl-carben (7)

1-Methoxy-butanon-(2)-tosylhydrazon (6): 18.5 g (0.1 Mol) *Tosylhydrazin*, in 240 ccm *n HCl* gelöst, wurden mit 10.2 g (0.1 Mol) *1-Methoxy-butanon-(2)*¹⁸ versetzt. Nach Erwärmen auf 60–70° kühlte man langsam auf 3–5° ab, saugte die Kristalle ab und kristallisierte aus 50 ccm Methanol + 30 ccm Wasser um. Ausb. 20 g (74%), Schmp. 86–87°.

C₁₂H₁₈N₂O₃S (270.4) Ber. C 53.32 H 6.71 N 10.37 Gef. C 52.70 H 6.44 N 10.57

Alkalisches-thermische Spaltung von 6: Umsetzung und gaschromatographische Analyse folgten den Angaben zu 1.

	Retentionszeiten (Min.)			
Beckman GC-2	8	9	10	11
6-m-Säule, 15% Tetraglyme auf Sterchamol, 40°, 30 psig Wasserstoff	12.9	14.8	16.4	17.9
4-m-Säule, 20% Dinonylphthalat auf Kieselgur, 40°, 15 psig Wasserstoff	9.9	11.9	13.1	13.9

8–11 wurden durch Vergleich mit authent. Präparaten identifiziert.

*cis- und trans-1-Methoxy-buten-(1)*⁶ (8 und 9): Die Isomeren wurden durch präparative Gaschromatographie (Säule 2×200 cm, 20% Dinonylphthalat auf Kieselgur, 35°, 0.5 atü Helium) getrennt und durch das NMR-Spektrum die Komponente niederer Retentionszeit als das *cis*-Isomere (8) identifiziert.

NMR (60 MHz, in CCl₄ gegen TMS als inneren Standard):

8: t 0.91 (CH₃), m 1.94 (–CH₂–), s 3.49 (OCH₃), t 4.19 und t 4.29 (H²), t 5.66 und t 5.76 ppm (H¹); $J_{1,2} = 6.0$ Hz.

9: t 0.96 (CH₃), m 1.86 (–CH₂–), s 3.42 (OCH₃), t 4.53 und t 4.73 (H²), t 6.11 und t 6.31 ppm (H¹); $J_{1,2} = 12.0$ Hz.

cis- und trans-1-Methoxy-buten-(2) (11 und 10): Durch Alkylierung¹⁰ von *Crotylalkohol* (Schuchardt) wurden Präparate erhalten, die 75–80% *trans*- (10) und 20–25% *cis-1-Methoxy-buten-(2)* (11) enthielten.

*cis-Crotonsäure*²² und *trans-Crotonsäure* (Fluka) wurden mit *Lithiumalanat* in der üblichen Weise reduziert (5 g Säure, 2.5 g LiAlH₄, 70 ccm Äther, Ausb. 60%).

0.8 g einer 50-proz. *Natriumhydrid*-Dispersion in Mineralöl wurden in 11 ccm absol. Äther aufgeschlämmt, 1.9 g *Crotylalkohol* zugesetzt und 2 Tage unter Rückfluß erhitzt.

²¹) C. H. DePuy, R. W. King und D. H. Froemdsdorf, *Tetrahedron* [London] 7, 123 (1959).

²²) C. Rappe und R. Adestrom, *Acta chem. scand.* 19, 383 (1965).

Der Äther wurde i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit 5.5 g *Methyljodid* 4 Std. unter Rückfluß erhitzt, mit 5 ccm Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Aus dem bis 100° siedenden Anteil wurde durch präparative Gaschromatographie (Säule 2×200 cm, 20% Siliconöl auf Sterchamol, 30°, 0.5 atü Helium) **10** bzw. **11** abgetrennt. Während **10** keine gaschromatographisch nachweisbare Menge (<0.5%) **11** enthielt, war **11** mit 5–6% **10** verunreinigt und zeigte daher schwach auch die IR-Banden von **10**.

IR (Perkin-Elmer 221, 10 μ l Substanz in 5-cm-Gasküvette):

10 δ_s (CH₃) 1384, 1374; β (=CH) 1301; γ (=CH) 971, 963/cm.

11 β (=CH) 1378, δ_s (CH₃) 1345, γ (=CH) 689/cm.

Im übrigen Spektralbereich zeigen **10** und **11** weitgehende Übereinstimmung.

3. [1-Methoxy-äthyl]-carben (**13**)

*2-Methoxy-propylamin*²³⁾ wurde aus α -Methoxy-propionitril²⁴⁾ oder aus α -Methoxy-propionsäureamid²⁵⁾ durch Reduktion mit *Lithiumalanat* analog l. c.²⁶⁾ bzw. l. c.²⁷⁾ dargestellt und aus ätherischer Lösung mit HCl-Gas als Hydrochlorid gefällt (Ausb. 52% bzw. 46%).

N-[2-Methoxy-propyl]-harnstoff: Die Lösung von 19 g (0.15 Mol) *2-Methoxy-propylamin-hydrochlorid* in 80 ccm Wasser wurde mit 2*n* NaOH auf pH 8 gebracht, mit 16.4 g (0.2 Mol) *Kaliumcyanat* in 50 ccm Wasser versetzt und 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Wasser i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Lösung filtriert. Nach Abdampfen des Chloroforms i. Vak. hinterblieb der Harnstoff als Öl, das allmählich kristallisierte. Das Rohprodukt (Schmp. 55–59°, Ausb. 18.5 g = 92%) wurde zur Nitrosierung eingesetzt. Aus Essigester/Petroläther Schmp. 57–59°.

C₅H₁₂N₂O₂ (132.2) Ber. C 45.44 H 9.15 N 21.20 Gef. C 45.26 H 9.00 N 20.49

N-Nitroso-N-[2-methoxy-propyl]-harnstoff: Zu einer Aufschlammung von 6.1 g (50 mMol) *N-[2-Methoxy-propyl]-harnstoff* und 9 g wasserfreiem Natriumacetat in 100 ccm absol. Äther tropfte man bei –10 bis –12° 6.5 g (71 mMol) N₂O₄ in 70 ccm absol. Äther. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 Min. bei –10° gerührt, dekantiert und der Rückstand mehrmals mit Äther gewaschen. Die ätherische Lösung wurde bei Raumtemp. i. Vak. auf 50–80 ccm eingengt, die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und i. Vak. über P₂O₅ und KOH getrocknet. Aus dem Filtrat schieden sich bei –40° noch weitere Kristalle ab. Ausb. 3.7 g (46%), Schmp. 45–46° (aus Essigester/Petroläther).

C₅H₁₁N₃O₃ (161.2) Ber. C 37.26 H 6.88 N 26.08 Gef. C 37.52 H 6.90 N 26.07

2-Methoxy-1-diazo-propan (**12**): 3.7 g *N-Nitroso-N-[2-methoxy-propyl]-harnstoff* wurden in kleinen Portionen unter Schütteln in ein auf 0° gekühltes Gemisch von 50 ccm 2*n* NaOH und 50 ccm Methylcyclohexan eingetragen. Die gelbe organische Phase wurde abgetrennt und über festem Ätzkali getrocknet. Gehalt = 0.32 mMol/ccm (Titration mit Benzoesäure und mit Jod gab annähernd übereinstimmende Werte), Ausb. 70%, λ_{\max} 440 m μ ($\epsilon \approx 6$).

²³⁾ U. Harder, E. Pfeil und K. F. Zenner, Chem. Ber. **97**, 510 (1964), haben 2-Methoxy-propylamin aus 2-Methyl-aziridin und Methanol nach der Fluorborat-Methode in kleiner Menge erhalten. Vorwiegend entstand das isomere 2-Methoxy-isopropylamin.

²⁴⁾ W. Cocker, A. Lapworth und A. Walton, J. chem. Soc. [London] **1930**, 440 (dort S. 454 falsche Sdp.-Angabe); W. P. Wallace und H. R. Henze, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2882 (1942); C. Niemann, A. A. Benson und J. F. Mead, J. org. Chemistry **8**, 397 (1943).

²⁵⁾ R. G. Ault, W. N. Haworth und E. L. Hirst, J. chem. Soc. [London] **1934**, 1722.

²⁶⁾ L. H. Amundsen und L. S. Nelson, J. Amer. chem. Soc. **73**, 242 (1951).

²⁷⁾ D. S. Trabell und P. Noble jr., J. Amer. chem. Soc. **72**, 2657 (1950).

Zersetzung von 12

a) *Katalytisch*: 1–2 ccm der Lösung von 12 wurden mit 30–50 mg *Kupfer(I)-chlorid* oder aktiviertem *Kupferpulver*²⁸⁾ versetzt. Die Reaktion mit *Kupfer(I)-chlorid* dauerte 2–3 Min., mit *Kupferpulver* mehrere Stdn. (Raumtemp.).

b) *Photolyse*: 5 ccm der Lösung von 12 wurden in einem 2 cm hohen, 10 ccm fassenden Ringgefäß aus Quarz (Solidexglas) über die Brennzzone einer wassergekühlten Quecksilberdampfampe Q 81 (Quarzlampen-Gesellschaft Hanau) geschoben und in 2–3 Stdn. (Quarz) bzw. 3–4 Stdn. (Glas) ausbelichtet.

c) *Thermolyse*: 5 ccm der Lösung von 12 wurden langsam in 2 ccm siedendes Diglyme getropft, wobei Methylcyclohexan und Reaktionsprodukte über eine kurze Vigreux-Kolonne abdestillierten. Ein anschließender Schlangenkühler und die Vorlage wurden mit Eiswasser gekühlt. Die Analyse des Destillationsrückstandes ergab nur sehr geringe Mengen an Reaktionsprodukten; die Werte der Tab. 1 beziehen sich auf das Destillat.

d) *Gaschromatographische Analyse*: Fraktometer F6 (Perkin-Elmer). Die Reaktionsprodukte wurden durch Vergleich mit authent. Präparaten identifiziert. Zur Ausbeute-Bestimmung wurden Eichkurven mit Lösungen von 2-Methoxy-propen-(1) (14) in Methylcyclohexan aufgenommen, ferner wurde 3-Methoxy-propen-(1) als innerer Standard verwendet.

Perkin-Elmer F6	Retentionszeiten (Min.)			
	14 ²⁹⁾	4 ³⁰⁾	15 ³¹⁾	5 ³⁰⁾
6-m-Säule, 15% Tetraglyme auf Celite, 50°, 130 ccm/Min. Wasserstoff	9.1	12.6	12.6	14.0
4-m-Säule, 15% Tetraglyme auf Chromosorb W + 6-m-Säule, 20% Siliconöl 550 auf Chromosorb P, 40°, 85 ccm/Min. Wasserstoff	25.0	33.6	35.2	37.6

4. [α -Methoxy-isopropyl]-carben (22)

N-[β -Methoxy-isobutyl]-harnstoff: Die Lösung von 13.9 g (0.1 Mol) β -Methoxy-isobutylamin-hydrochlorid²⁷⁾ in 60 ccm Wasser wurde mit 2*n* NaOH auf pH 8 gebracht, mit 16.4 g (0.2 Mol) Kaliumcyanat in 50 ccm Wasser versetzt und 12 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Bei 60–70° wurde das Wasser i. Vak. entfernt und der trockene Rückstand mit Chloroform ausgezogen. Nach Abdampfen des Chloroforms erhielten wir 14.6 g (100%) des rohen Harnstoffs, Schmp. 150°, aus Essigester Schmp. 151°.

$C_6H_{14}N_2O_2$ (146.2) Ber. C 49.30 H 9.65 N 19.17 Gef. C 49.26 H 9.21 N 19.53

N-Nitroso-*N*-[β -methoxy-isobutyl]-harnstoff: Nach der für *N*-Nitroso-*N*-[2-methoxypropyl]-harnstoff angegebenen Vorschrift entstand die Nitrosoverbindung mit 49% Ausb., Schmp. 92–94° (aus Essigester).

$C_6H_{13}N_3O_3$ (175.2) Ber. C 41.13 H 7.48 N 23.99 Gef. C 41.27 H 7.78 N 24.08

2-Methoxy-1-diazo-2-methyl-propan (21): 4.3 g *N*-Nitroso-*N*-[β -methoxy-isobutyl]-harnstoff wurden in kleinen Portionen unter Schütteln in ein Gemisch von 50 ccm 2*n* NaOH und

²⁸⁾ F. Ebel, R. Brunner und P. Mangelli, Helv. chim. Acta 12, 23 (1929).

²⁹⁾ H. P. Crocker und R. H. Hall, J. chem. Soc. [London] 1955, 2052.

³⁰⁾ Darstellung und Trennung der Isomeren vgl. Abschnitt 1., S. 1500.

³¹⁾ W. T. Olson, H. F. Hipscher, C. M. Buess, I. A. Goodman, I. Hart, J. H. Lamneck jr. und L. C. Gibbons, J. Amer. chem. Soc. 69, 2451 (1947).

35 ccm n-Pentan bei 0° eingetragen. Die organische Phase wurde abgetrennt und über festem Ätzkali getrocknet. Ausb. 61% nach Jodtitration, 37% nach Benzoesäure-Titration. (Die Benzoesäure-Titration liefert bei höheren Diazoalkanen häufig zu niedere Werte, da neben der Esterbildung auch Eliminierungsreaktionen eintreten, die keine Säure verbrauchen. Bei der Umsetzung von Diazoalkanen mit Jod entstehen dagegen keine Eliminierungsprodukte¹³⁾.) λ_{\max} 445 m μ ($\epsilon \approx 10$).

Zersetzung von 21: Die Umsetzungen erfolgten, wie für 12 beschrieben. Bei der gaschromatographischen Analyse (Fraktometer F6, Perkin-Elmer) wurden die Reaktionsprodukte durch Vergleich mit authent. Präparaten identifiziert. Die Ausb. wurde mit Methylcyclohexan als innerem Standard bestimmt. Der Umrechnungsfaktor Methylcyclohexan/2-Methoxybuten-(2) = 1.48 wurde an Gemischen bekannter Zusammensetzung ermittelt.

Retentionszeiten (Zersetzungsprodukte von 21 und Verbindungen der Tab. 7) auf Golay-Säule 1G3 (Polypropylenglykol), 40°, 0.8–1 ccm/Min. Wasserstoff, Flammenionisations-Detektor (FID): n-Pentan = 1.00, 3-Methoxybuten-(1) 1.22, 2-Methoxybuten-(1) (27) 1.37, 1-Methoxy-1-methyl-cyclopropan (23) 1.39, 1-Methoxy-2-methyl-propen-(1)⁶⁾ (24) 1.53, Butanon-(2) 1.58, 2-Methoxy-trans-buten-(2) (25) 1.63, 2-Methoxy-cis-buten-(2) (26) 1.67, 2,2-Dimethoxybutan 2.92.

1-Methoxy-1-methyl-cyclopropan (23): Eine Diazomethan-Lösung in Dekalin wurde wie üblich aus 10.3 g (0.1 Mol) Nitrosomethylharnstoff, 30 ccm 40-proz. Kalilauge und 100 ccm Dekalin hergestellt. Durch einen trockenen Stickstoffstrom wurde das Diazomethan aus dieser Lösung in eine gerührte, mit Eis gekühlte Suspension von 0.5 g Kupfer(I)-chlorid in 10 g 2-Methoxypropen²⁹⁾ übergetrieben. Nach einmaliger Wiederholung lagen 23 und 2-Methoxypropen in etwa gleicher Menge vor (Bedingungen der gaschromatographischen Analyse wie oben. 23 wurde durch präparative Gaschromatographie (Säule 200 \times 2 cm, 15% Siliconöl auf Sterchamol, 45°, 0.5 atü Helium) abgetrennt. (Mikro)Sdp. 60°, n_D^{20} 1.3887.

$C_5H_{10}O$ (86.1) Ber. C 69.72 H 11.70 Gef. C 70.21 H 12.49

NMR (60 MHz, in CCl_4 gegen TMS als inneren Standard): s 3.22 (3H, OCH_3); s 1.32 (3H, CH_3), m (näherungsweise Dublett von Triplets) 0.48 ppm (4H, Cyclopropan-Protonen).

IR (Perkin-Elmer 221, 13 μ l 23 in 5-cm-Gasküvette): 3093, 3012, 2978, 2965, 2940, 2911, 2837, 2828, 1459, 1370, 1384, 1321, 1316, 1306, 1277, 1240, 1087, 1080, 1009, 987, 936, 885, 848 und 681/cm.

2-Methoxybutene: Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus 2-Brom-3-methoxybutan³²⁾ mit Ätzkali nach l. c.³³⁾ ergab ein Gemisch (Tab. 7), das 74% 2-Methoxybuten-(2)³⁴⁾ (trans + cis) (25 + 26) enthielt. Außer 25 und 26 wurden auch 2-Methoxybuten-(1)³⁵⁾ (27) und 3-Methoxybuten-(1)³⁶⁾ durch präparative Gaschromatographie (Säule 200 \times 2 cm, 15% Siliconöl auf Sterchamol, 40°, 0.5 atü Helium) isoliert und durch ihre NMR-Spektren identifiziert. 25 und 26 wurden auf der präparativen Säule nicht getrennt; das erhaltene Gemisch hatte nicht die ursprüngliche Zusammensetzung (Tab. 7), sondern bestand aus 91–93% 26 und 7–9% 25. Dieses Präparat und 27 wurden in Pentan gelöst durch Einwirkung von Natriumhydrogensulfat bei Raumtemp. zu Gemischen ähnlicher Zusammensetzung isomeri-

³²⁾ L. C. Swallen und C. E. Boord, J. Amer. chem. Soc. 52, 651 (1930); H. B. Dykstra, J. F. Lewis und C. E. Boord, J. Amer. chem. Soc. 52, 3396 (1930).

³³⁾ W. M. Lauer und M. A. Spielmann, J. Amer. chem. Soc. 53, 1533 (1931).

³⁴⁾ M. A. Dolliver, T. L. Gresham, G. B. Kistiakowsky, E. A. Smith und W. E. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. 60, 440 (1938).

³⁵⁾ E. I. DuPont de Nemours & Co. (Erf.: W. E. Mochel), Amer. Pat. 2 229 665 (1939), C. A. 35, 2905 (1941).

³⁶⁾ K. B. Wiberg, J. Amer. chem. Soc. 74, 3891 (1952).

sirt (Tab. 7). Die unterschiedliche Bildung von *Butanon-(2)* und *2.2-Dimethoxy-butan* in einer hydrolytischen Nebenreaktion erschwert den exakten Vergleich.

Erwartungsgemäß nimmt 3-Methoxy-buten-(1) an der säurekatalysierten Gleichgewichtseinstellung nicht teil; es entsteht lediglich bei der β -Eliminierung aus 2-Brom-3-methoxy-butan.

Tab. 7. Isomerisierung der 2-Methoxy-butene (Zusammensetzung in %)

	Gemisch aus 2-Brom- 3-methoxy- butan + KOH	2-Methoxy- buten-(1) + NaHSO ₄	2-Methoxy- buten-(2) + NaHSO ₄
3-Methoxy-buten-(1)	11	—	—
2-Methoxy-buten-(1) (27)	11	33	40.5
2-Methoxy- <i>trans</i> -buten-(2) (25)	34	6	5
2-Methoxy- <i>cis</i> -buten-(2) (26)	40	35	47
Butanon-(2)	3	3	1.5
2.2-Dimethoxy-butan	1	23	6

NMR-Spektren (60 MHz, in CCl₄ gegen TMS als inneren Standard; Fs = verbreiterte Signale mit Feinstruktur):

2-Methoxy-*cis*-buten-(2) (26): q (Fs) 4.34 (1H, Vinyl-H); s 3.44 (3H, OCH₃); s (Fs) 1.73 (3H, CH₃-1); d (Fs) 1.57 ppm (3H, CH₃-4).

2-Methoxy-buten-(1) (27): s 3.79 (2H, =CH₂); s 3.52 (3H, OCH₃); m 2.07 (2H, —CH₂—); t (Fs) 1.03 ppm (3H, —CH₃).

3-Methoxy-buten-(1): m 6.1 bis 4.9 (3H, —CH=CH₂); Quintuplett (Fs) 3.67 (1H, H³); s 3.24 (3H, OCH₃); d 1.20 ppm (3H, —CH₃).

5. Diäthoxymethyl-carben (29)

N-Nitroso-N-[2.2-diäthoxy-äthyl]-harnstoff: Die Nitrosierung des *N-[2.2-Diäthoxy-äthyl]-harnstoffs*³⁷⁾ (35.2 g = 0.2 Mol) folgte den Angaben für *N-Nitroso-N-[2-methoxy-propyl]-harnstoff* (S. 1501). Nach beendeter Nitrosierung wurde zur Ätherlösung gesättigte NaHCO₃-Lösung unter Schütteln in kleinen Anteilen gegeben (insgesamt 150 ccm), anschließend noch festes NaHCO₃ zugesetzt, bis die CO₂-Entwicklung aufhörte. Die Ätherphase wurde abgetrennt, die wäbr. Lösung mit 2 × 100 ccm Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge im Kühlschrank über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. eingeeengt. Zum öligen Rückstand gab man etwa das doppelte Vol. n-Pentan, kühlte unter Anreiben auf —70° und setzte nach Bildung der ersten Kristalle weiteres n-Pentan zu. Nach Absaugen und Waschen mit n-Pentan 20 g (52%), Schmp. 30—31° (aus Essigester/Pentan bei —70°).

C₇H₁₅N₃O₄ (205.2) Ber. C 40.96 H 7.37 N 20.48 Gef. C 40.79 H 7.05 N 19.85

2.2-Diäthoxy-1-diazo-äthan (28): Zu 100 ccm *n* NaOH und 40 ccm Äther (60 ccm n-Pentan) wurden unter Schütteln bei 0° 7.5 g (37 mMol) *N-Nitroso-N-[2.2-diäthoxy-äthyl]-harnstoff* in kleinen Anteilen gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und über festem Ätzkali getrocknet. Ausb. 88% (87%) (Titration mit Benzoesäure). λ_{\max} 435 m μ (in Pentan) ($\epsilon \approx 9$).

³⁷⁾ W. Marckwald, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 2357 (1892); R. Duschinsky und L. A. Dolan, J. Amer. chem. Soc. 68, 2350 (1946).

Zersetzung von 28: Alle Umsetzungen wurden, wie für 2-Methoxy-1-diazo-propan (S. 1502) beschrieben, ausgeführt. Über festem Ätzkali getrocknete Lösungen von 28 ergaben nur die Hydrolyse- (bzw. Alkoholyse-)produkte des *Keten-diäthylacetals* (30). Zum Nachweis von 30 wurde die Lösung von 28 über Natrium-Schnitzeln 15 Min. getrocknet, wobei der Gehalt stark abnahm. Da 30 auch bei der Gaschromatographie nur teilweise erfaßt wurde, erschien die Bestimmung der Hydrolyseprodukte zur quantitativen Untersuchung der Reaktion besser geeignet. Alle Reaktionsprodukte wurden durch Vergleich mit authent. Präparaten identifiziert. Die Ausbeutebestimmung gründet sich auf Eichkurven mit *Essigsäure-äthylester*; der Umrechnungsfaktor Essigsäure-äthylester/1,2-Diäthoxy-äthylen = 1.47 wurde gesondert bestimmt.

1,2-Diäthoxy-äthylen wurde aus dem Reaktionsgemisch durch präparative Gaschromatographie (Säule 2×200 cm, 15% Dinonylphthalat auf Kieselgur, 70° , 0.5 atü Helium) abgetrennt; Vergleich der NMR-Spektren mit den Literaturangaben³⁸⁾ ordnet dem Isomeren niederer Retentionszeit die *trans*-Struktur zu.

	Retentionszeiten (Min.)						
	34	C ₂ H ₅ OH	33	30 ³⁹⁾	35	31 ³⁸⁾	32 ³⁸⁾
Perkin-Elmer F6 2-m-K-Säule, 70° , 76 ccm/Min.							
Wasserstoff	3.23	4.45	7.8		10.3	13.3	16.5
Beckman GC-2 4-m-Säule, 20% Dinonylphthalat auf Kieselgur, 70° , 70 ccm/Min. H ₂							
			8.2	10.0	17.1	12.6	12.6

6. 1.3-Dioxolanyl-(2)-carben (37)

2-Ureidomethyl-1.3-dioxolan: Aus *Bromacetaldehyd-glykolacetal*⁴⁰⁾ wurde analog einer Vorschrift für Aminoacetaldehyd-diäthylacetal⁴¹⁾ *2-Aminomethyl-1.3-dioxolan* dargestellt. Ausb. 69%, Sdp.₁₂ $54-55^\circ$, n_D^{20} 1.4485.

Zu 21 g (0.2 Mol) *2-Aminomethyl-1.3-dioxolan* und 40 g Eis wurden 40 ccm stark gekühlte 5*n* HCl gegeben und sofort eine Lösung von 28 g Kaliumcyanat (0.35 Mol) in 60 ccm Wasser zugesetzt. Man ließ 12 Stdn. bei Raumtemp. stehen, engte i. Vak. ein, saugte den Kristallbrei ab, wusch mit wenig Wasser und kristallisierte aus Essigester um. Ausb. 20 g (68%), Schmp. 114° .

C₅H₁₀N₂O₃ (146.1) Ber. C 41.09 H 6.90 N 19.17 Gef. C 41.30 H 6.75 N 18.66

N-Nitroso-N-[1.3-dioxolanylmethyl]-harnstoff: Die Nitrosierung folgte den Angaben für *N-Nitroso-N*-[2-methoxy-propyl]-harnstoff (S. 1501) (Ansatz 0.2 Mol). Nach Dekantieren und Waschen des Rückstands mit Äther wurde die Lösung auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingengt und 2 Tage bei -40° aufbewahrt. Danach waren 10.5 g (36%) der *Nitrosoverbindung* auskristallisiert. Schmp. (aus Essigester/Petroläther) $76-77^\circ$ (Zers.).

C₅H₉N₃O₄ (175.2) Ber. C 34.28 H 5.18 N 23.99 Gef. C 34.64 H 5.36 N 24.25

³⁸⁾ H. Baganz, K. Praefke und J. Rost, Chem. Ber. **96**, 2657 (1963).

³⁹⁾ S. M. McElvain und D. Kundiger, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 506 (1955).

⁴⁰⁾ H. S. Hill und L. M. Pidgeon, J. Amer. chem. Soc. **50**, 2718 (1928).

⁴¹⁾ C. F. H. Allen und J. H. Clark, Org. Syntheses **24**, 3 (1944).

2-Diazomethyl-1.3-dioxolan (36): Eine Lösung von **36** in Äther wurde analog **28** dargestellt, Ausb. 96% (Titration mit Benzoesäure), λ_{\max} 428 m μ , $\epsilon \approx 10$. Die Zersetzung erfolgte analog **12** (S. 1502), die Analyse der Reaktionsprodukte gaschromatographisch (Fraktometer F6, Perkin-Elmer) auf einer 2-m-K-Säule (Polyäthylenglykol) bei 120°, 133 ccm/Min. Wasserstoff. Retentionszeiten: *1.4-Dioxen*⁴²⁾ (**38**) 1.40 Min., *Glykolmonoacetat (40)* 17.9 Min. Außer **38** und **40** erschienen geringe Mengen weiterer, nicht identifizierter Substanzen nach 2.63, 5.37 und 7.2 Min. Die Ausbeute-Bestimmung beruht auf Eichkurven mit reinem **38** und **40**.

⁴²⁾ R. K. Summerbell und L. N. Bauer, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2364 (1935).