

Wolfgang Kirmse und Manfred Kapps

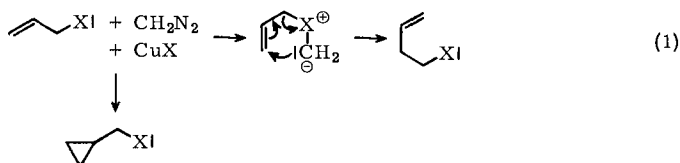
## Reaktionen des Diazomethans mit Diallylsulfid und Allyläthern unter Kupfersalz-Katalyse

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

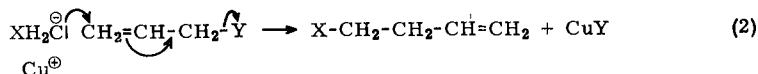
(Eingegangen am 5. Oktober 1967)

Diazomethan reagiert mit Diallylsulfid und Allyläthern in Gegenwart von Kupfersalzen unter Cyclopropanbildung und Kettenverlängerung zu Butenyl-Derivaten. Letztere entstehen unter Allylumlagerung. Die Reaktion wird als elektrophiler Angriff des modifizierten Methylens auf das Heteroatom mit anschließender Stevens-Umlagerung gedeutet.

Einwirkung von Diazomethan auf Allylhalogenide in Gegenwart von Kupfersalzen liefert neben Halogenmethyl-cyclopropanen auch 4-Halogen-olefine<sup>1)</sup>. Letztere entstehen unter Allylumlagerung, wahrscheinlich über eine Ylid-Zwischenstufe (Gl. 1).



In Gl. (1) wird die Kettenverlängerung durch *elektrophilen* Angriff eines modifizierten Methylens (etwa  $\text{CuCH}_2^\oplus$ ) auf das Heteroatom eingeleitet. Als Alternativ-Mechanismus ist eine *nucleophile* Reaktion einer metallorganischen Zwischenstufe<sup>2)</sup> ( $\text{Cu}^\oplus\text{CH}_2\text{X}$ ) im Sinne einer  $\text{S}_\text{N}2'$ -Substitution denkbar (Gl. 2).

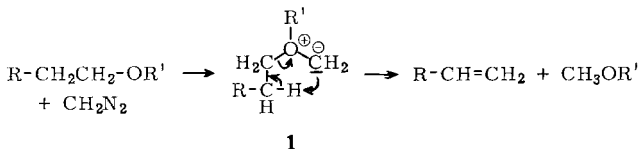


Nach Gl. (2) können nur leicht anionisch austretende Gruppen Y (z. B. Halogen) reagieren. Mit  $\text{Y} = \text{SR}$  und  $\text{OR}$  scheidet dieser Weg aus;  $\text{S}_\text{N}2'$ -Substitutionen an Allylsulfiden und -äthern sind nicht bekannt. Wenn letztere mit Diazomethan und Kupfersalz ebenfalls unter Kettenverlängerung reagieren, so ist das eine starke Stütze für den Ylid-Mechanismus. Ferner läßt sich das Verhalten von Sulfonium-Yliden auf unabhängige Weise überprüfen, indem man sie durch Baseneinwirkung auf Sulfoniumsalze erzeugt.

<sup>1)</sup> W. Kirmse, M. Kapps und R. B. Hager, Chem. Ber. 99, 2855 (1966).

<sup>2)</sup> Nucleophile Reaktionen wurden besonders bei stabilen Lithium- $\alpha$ -halogenorganen untersucht: G. Köbrich, Angew. Chem. 79, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 41 (1967).

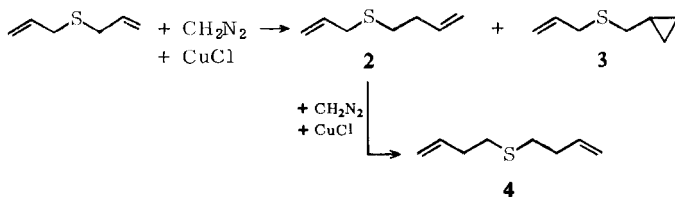
Photochemisch erzeugtes Methylen reagiert mit Dialkyläthern nicht nur unter Einschlebung in C–H-Bindungen, sondern liefert unter Eliminierung eines Alkylrests auch Alkylmethyläther<sup>3,4)</sup>. Über ein Ylid **1** sollen die Endprodukte nach dem Schema der  $\alpha',\beta$ -Eliminierung<sup>5)</sup> entstehen:



Wir haben zunächst geprüft, ob eine solche Reaktion auch bei katalytischer Zersetzung des Diazomethans eintritt. Mit aliphatischen Sulfiden und Äthern (z. B. Diisobutylsulfid, Dimethyldisulfid<sup>6)</sup>, Di-n-amyläther, Tetrahydrofuran) konnten wir jedoch keine Umsetzung feststellen.

### Diallylsulfid

Bei Einwirkung von Diazomethan in Pentan auf einen Überschuß (4:1) Diallylsulfid mit Kupfer(I)-chlorid als Katalysator entstanden zwei Reaktionsprodukte der Bruttoformel  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}$  in 30–35% Ausbeute. Wie die NMR-Spektren zeigen, handelt es sich um Allyl-[buten-(3)-yl]-sulfid (**2**) (83%) und [Cyclopropylmethyl]-allyl-sulfid (**3**) (17%). Im NMR-Spektrum von **2** (Abbild. 1) erscheinen die 4 aliphatischen Protonen des Butenylrests als Multipllett bei 2.4 ppm, da S und Vinyl etwa die gleiche chemische Verschiebung bewirken. Die zwei aliphatischen Protonen der Allylgruppe – durch Vinyl und S beeinflusst – bilden ein Dublett mit Feinstruktur bei 3.1 ppm. Die Vinylprotonen erscheinen als Multiplets bei 4.8–5.3 ppm (4H) und 5.5–6.2 ppm (2H). Das NMR-Spektrum von **3** zeigt bei 2.33 ppm die  $-\text{CH}_2$ -Gruppe des Cyclopropylmethyl-Rests als Dublett und die Cyclopropan-Protonen als Multipllett (5H) bei 0–1.1 ppm. Die Signale der Allylgruppe entsprechen denen von **2**.



Bei Zugabe größerer Mengen von Diazomethan (1:1) entstanden mindestens 6 Produkte einer zweifachen Umsetzung, davon eines in größerer Menge. Erwartungsgemäß handelte es sich um Dibutenylsulfid (**4**). Das NMR-Spektrum zeigt aliphatische Protonen (2.1–2.7 ppm) und Vinylprotonen (4.8–6.2 ppm) im Verhältnis 4 : 3.

<sup>3)</sup> V. Franzen und L. Fikentscher, Liebigs Ann. Chem. **617**, 1 (1958).

<sup>4)</sup> H. M. Frey, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **83**, 117 (1964).

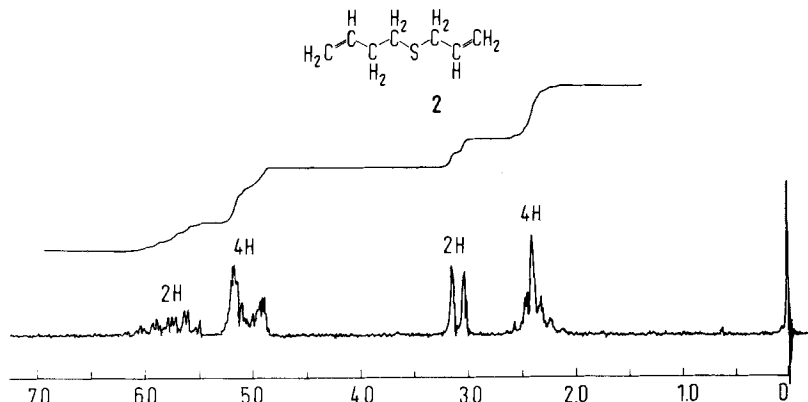
<sup>5)</sup> Zusammenfassung: W. Kirmse, Angew. Chem. **77**, 9 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 1 (1965).

<sup>6)</sup> Zur Reaktion von Disulfiden mit Dichlorcarben vgl. S. Searles, Jr. und R. E. Wann, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2899.

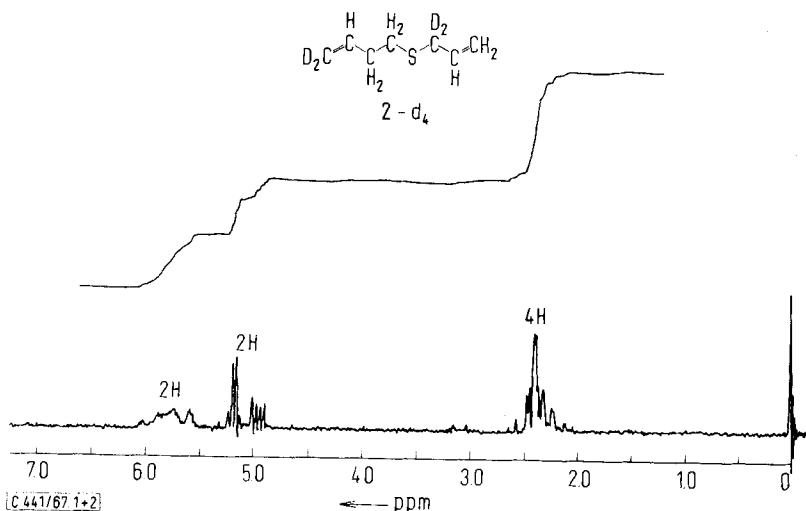
Aus der Produktverteilung geht hervor, daß die Cyclopropanbildung bei Diallylsulfid nur eine untergeordnete Rolle spielt. Um das Verhalten des Allylrests während der Kettenverlängerung kennenzulernen, unternahmen wir Versuche mit deuteriertem Diallylsulfid.

Im Diallylsulfoxid konnte mit alkalischem schwerem Wasser der  $\alpha$ -Wasserstoff gegen Deuterium ausgetauscht werden. Mit Natriumdisulfid in schwach saurer Lösung wurde das deuterierte Sulfoxid zu Diallylsulfid-1.1.1'.1'-d<sub>4</sub> reduziert (Deuterierungsgrad 93%).

Aus der Umsetzung von Diallylsulfid-d<sub>4</sub> mit Diazomethan wurden die deuterierten Verbindungen 2–4 isoliert. Das NMR-Spektrum von 2-d<sub>4</sub> (Abbild. 2) zeigt die aliphatischen Protonen des Butenylrests unverändert. Das Signal bei 3.1 ppm (–S–CH<sub>2</sub>-Gruppe des Allylrests) fehlt. Wie ein Intensitätsvergleich ergibt, müssen ferner zwei endständige Vinylprotonen durch Deuterium ersetzt sein. Das IR-Spektrum bestätigt



Abbild. 1. NMR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>) von 2 (60 MHz, Tetramethylsilan als innerer Standard)

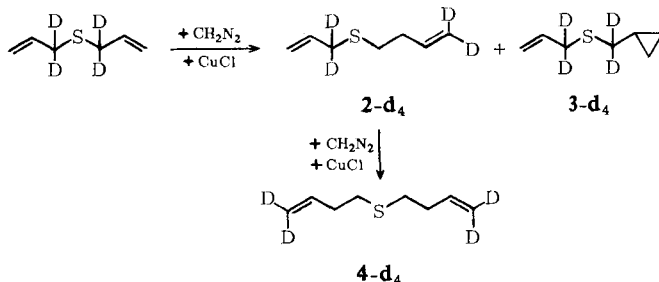


Abbild. 2. NMR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>) von 2-d<sub>4</sub> aus Diallylsulfid-d<sub>4</sub> und Diazomethan

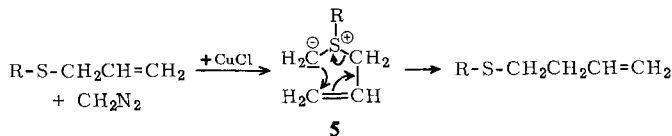
die Deuterium-Verteilung. Neben einer C=C-Schwingung bei 1630/cm (2: 1630/cm) erscheint eine verschobene C=C-Schwingung bei 1600/cm. Die Verschiebung um 30/cm entspricht etwa der  $\nu_{C=C}$ -Differenz zwischen Propylen und Propylen-1.1-d<sub>2</sub> (38/cm)<sup>7)</sup>.

In 3-d<sub>4</sub> befindet sich erwartungsgemäß das Deuterium in  $\alpha$ -Stellung zum Schwefel; im NMR-Spektrum fehlen die Signale von 3 bei 2.3 ppm und 3.1 ppm. Dagegen sind in 4-d<sub>4</sub> sämtliche aliphatische H-Atome nachweisbar; im NMR-Spektrum fehlen die Signale der endständigen Vinylgruppen. Ebenso tritt im IR-Spektrum von 4-d<sub>4</sub> nur die verschobene C=C-Schwingung bei 1600/cm auf.

Auf Grund der spektroskopischen Daten läßt sich die Deuterium-Verteilung in den Reaktionsprodukten des Diallylsulfids-d<sub>4</sub> wie folgt angeben:



Demnach verläuft die Kettenverlängerung unter Allylumlagerung, während das Cyclopropan in einer unabhängigen Konkurrenzreaktion durch direkten Angriff auf die Doppelbindung entsteht. Das intermediäre Auftreten eines Sulfonium-methylids 5 bietet eine plausible Erklärung für die Allylumlagerung:



Diese Vorstellung wird durch den analogen Verlauf der Stevens-Umlagerung von Allylsulfoniumsalzen gestützt<sup>8)</sup>. Allylumlagerung wurde auch bei der Reaktion von Phenyl- und Butyl-methylallyl-sulfiden mit Dichlorcarben beobachtet<sup>9)</sup>.

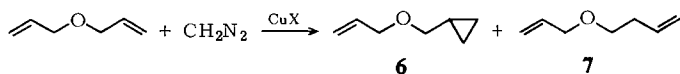
## Diallyläther

Die Reaktion zwischen Diallyläther und Diazomethan unter Kupfersalz-Katalyse lieferte Gemische aus [Cyclopropylmethyl]-allyl-äther (6) und Allyl-[buten-(3)-yl]-äther (7). Die Struktur von 6 ergab sich aus dem NMR-Spektrum: Multiplett der Cyclopropan-Protonen bei 0–1.25 ppm (5H); Dublett bei 3.21 ppm (2H, >CH–CH<sub>2</sub>–O–); Dublett mit Feinstruktur bei 3.9 ppm (2H, =CH–CH<sub>2</sub>–O–); Multipletts bei 4.9–5.4 ppm (2H) und 5.6–6.2 ppm (1H, Vinylprotonen). 7 wurde mit Hilfe einer authentischen Probe identifiziert.

<sup>7)</sup> M. Farina und M. Peraldo, Gazz. chim. ital. **90**, 973 (1960); G. Zerbi, M. Peraldo und E. Mantica, Proc. int. Sympos. Mol. Struct. Spectry., Tokio 1962, C 213.

<sup>8)</sup> W. Kirmse und M. Kapps, Chem. Ber. **101**, 1004 (1968), nachstehend.

<sup>9)</sup> W. E. Parham und S. H. Groen, J. org. Chemistry **30**, 728 (1965).



Umsetzung von Diallyläther mit Diazomethan unter Kupfersalz-Katalyse (20°)

Katalysator	Lösungs- mittel	% Gesamt- Ausb.	Prozentanteil an	
			6	7
CuCl <sub>2</sub>	n-Pentan	20–25	95	5
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	28	92	8
CuBr <sub>2</sub>	n-Pentan	8	95	5
CuJ	n-Pentan	2	100	—
	Äther	5	100	—
Cu(SbCl <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	33	79	21
	n-Pentan	25	96	4
[PdCl(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>a)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	33	76	24
	n-Pentan	32	100	—
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	38	100	—

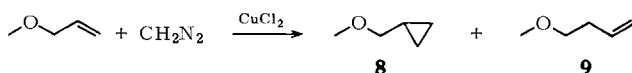
<sup>a)</sup> Di- $\mu$ -chloro-di- $\pi$ -allyl-dipalladium.

Wie die Tab. zeigt, bleibt bei Variation der Versuchsbedingungen **6** stets Hauptprodukt. In n-Pentan ist das Verhältnis **6/7** nahezu unabhängig vom Katalysator. Das stärker polare Methylenchlorid begünstigt die Bildung von **7**; entsprechende Beobachtungen wurden bereits bei Allylhalogeniden gemacht<sup>1)</sup>. Di- $\mu$ -chloro-di- $\pi$ -allyl-dipalladium, dessen Verwendung zur Cyclopropan-synthese aus Olefinen *Armstrong*<sup>10)</sup> kürzlich beschrieb, liefert interessanterweise auch in Methylenchlorid nur **6**.

Bei einem Vergleich der Umsetzungen von Diallylsulfid und Diallyläther mit Diazomethan fällt das stark veränderte Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte auf. Während bei Diallylsulfid die Kettenverlängerung Hauptreaktion war, steht bei Diallyläther die Cyclopropanbildung im Vordergrund. Ähnliche Unterschiede fanden wir früher zwischen Allylchlorid und Allylbromid<sup>1)</sup>. Sie stehen mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus im Einklang, wonach die Kettenverlängerung durch einen elektrophilen Angriff von  $:\text{CH}_2(\text{CuX})$  auf das Heteroatom eingeleitet wird.

### 3-Methoxy-propen-(1)

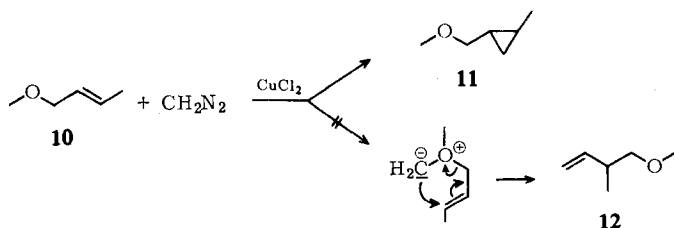
Die Umsetzung von 3-Methoxy-propen-(1) mit Diazomethan und Kupfer(II)-chlorid in n-Pentan ergab in 15–20proz. Ausbeute ein Gemisch von Methoxymethylcyclopropan (**8**) (90%) und 4-Methoxy-buten-(1) (**9**) (10%). Beide Produkte wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert, die wir durch Methylierung der entsprechenden Alkohole erhielten. Das Verhältnis Cyclopropanbildung/Kettenverlängerung war unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen bei Diallyläther doppelt so groß wie bei 3-Methoxy-propen-(1). Dies ist bei einem konkurrierenden Angriff von  $:\text{CH}_2(\text{CuX})$  auf Doppelbindung und Sauerstoff zu erwarten.



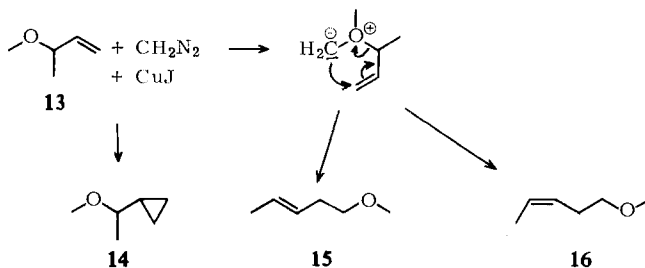
<sup>10)</sup> R. K. *Armstrong*, J. org. Chemistry **31**, 618 (1966).

### 1-Methoxy-buten-(2) und 3-Methoxy-buten-(1)

Verläuft auch die Umwandlung von Allyläthern in Butenyläther unter Allylumlagerung? Zur Klärung dieser Frage haben wir 1-Methoxy-buten-(2) (**10**) und 3-Methoxy-buten-(1) (**13**) mit Diazomethan unter Kupfersalz-Katalyse umgesetzt. Aus **10** war nach dem Ylid-Mechanismus 4-Methoxy-3-methyl-buten-(1) (**12**) als eines der Reaktionsprodukte zu erwarten. Wir konnten **12** weder direkt noch nach Hydrierung zu 1-Methoxy-2-methyl-butan mit Hilfe eines Vergleichspräparats auffinden. Es war ausschließlich das Cyclopropan **11** entstanden. Durch die erhöhte Elektronendichte der Doppelbindung (Methylsubstitution) in **10** wird offenbar die Cyclopropanbildung so weit begünstigt, daß **12** nicht mehr nachweisbar ist.



Dagegen erhielten wir aus 3-Methoxy-buten-(1) (**13**) mit Diazomethan/Kupfer(I)-jodid in Methylenechlorid drei Reaktionsprodukte: [1-Methoxy-äthyl]-cyclopropan (**14**) (39%), 5-Methoxy-*trans*-penten-(2) (**15**) (49%) und 5-Methoxy-*cis*-penten-(2) (**16**) (12%) (Gesamtausb. 34%). Die Struktur von **14** wurde durch das NMR-Spektrum und den Vergleich mit einer authentischen Probe gesichert. **15** und **16** ließen sich präparativ nicht trennen; das Gemisch wurde katalytisch zu 1-Methoxy-pentan als einzigem Reaktionsprodukt hydriert. Ferner entsprach das NMR-Spektrum der



5-Methoxy-penten-(2)-Struktur. *trans*-Penten-(2)-ol-(5) besitzt im IR-Spektrum eine  $\gamma(=CH)$ -Bande bei  $955/\text{cm}$ , *cis*-Penten-(2)-ol-(5) bei  $690/\text{cm}$ <sup>11)</sup>. Das Gemisch von **15** und **16** zeigte im IR-Spektrum eine intensive Bande bei  $960$  und nur schwache Absorption bei  $690/\text{cm}$ . Dem überwiegenden Isomeren dürfte daher die *trans*-Konfiguration zukommen. Das Mengenverhältnis **14**/(**15** + **16**) stimmt mit der vergleichbaren Umsetzung des Diallyläthers (Tab.) gut überein, wenn man die zwei Doppelbindungen des Diallyläthers in Rechnung stellt.

<sup>11)</sup> K. L. Servis und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1331 (1965).

Wie die Ergebnisse mit **13** zeigen, verläuft auch bei Allyläthern die formale Einschiebung von  $\text{CH}_2$  zwischen Sauerstoff und Allylrest unter Allylumlagerung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen mit Diazomethan unter Kupfersalz-Katalyse wurden nach der früher<sup>1)</sup> für Allylhalogenide angegebenen Vorschrift durchgeführt.

*Umsetzung von Diallylsulfid mit Diazomethan:* Durch präparative Gaschromatographie (Säule  $2\text{ m} \times 2\text{ cm}$ , 15% Dinonylphthalat auf Kieselgur,  $135^\circ$ , 0.5 at Helium) wurden folgende Verbindungen abgetrennt:

*Allyl-[buten-(3)-yl]-sulfid (2):* Sdp.  $159^\circ$ ,  $n_D^{24}$  1.4829.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}$  (128.2) Ber. C 65.57 H 9.43 S 25.06 Gef. C 65.55 H 9.04 S 24.26  
NMR-Spektrum s. Abbild. 1.

*[Cyclopropylmethyl]-allyl-sulfid (3):* Sdp.  $162^\circ$ ,  $n_D^{23}$  1.4953.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}$  (128.2) Ber. C 65.57 H 9.43 S 25.06 Gef. C 65.07 H 9.17 S 25.00  
NMR (in  $\text{CCl}_4$ ): Vgl. S. 995.

*Di-[buten-(3)-yl]-sulfid (4):* Sdp.  $178^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.4836.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}$  (142.3) Ber. C 67.54 H 9.92 S 22.54 Gef. C 67.37 H 9.74 S 22.77  
NMR (in  $\text{CCl}_4$ ): Vgl. S. 995.

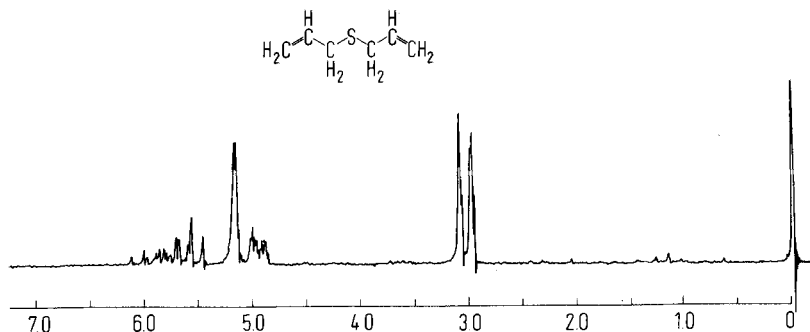
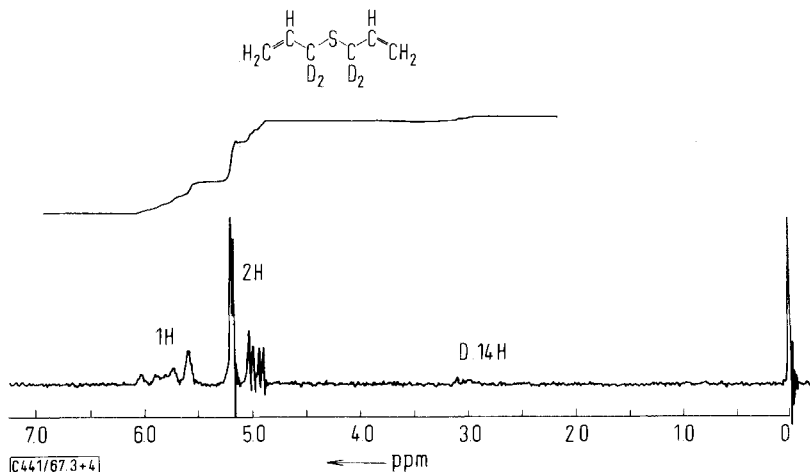
Analytische Gaschromatographie: Fraktometer F6 (Perkin-Elmer), 2 m-Säule „A“ (Didecylphthalat),  $145^\circ$ , 90 ccm/Min. Wasserstoff. Retentionszeiten: Diallylsulfid 2.7 Min., **2** 4.6 Min., **3** 6.0 Min., **4** 8.2 Min. Nach einmaliger Umsetzung (Molverhältnis Diallylsulfid: Diazomethan = 4:1) enthielt das Rohprodukt außer Diallylsulfid nur **2** (83%) und **3** (17%). Wurde dieses Gemisch weiter mit Diazomethan umgesetzt (Molverhältnis 1:1), so bestand es nun aus **2** (34%), **3** (16%), **4** (33%) und mindestens 5 weiteren Komponenten größerer Retentionszeit (27%).

*Diallylsulfid-1.1.1'-d<sub>4</sub>:* 15 g (0.115 Mol) *Diallylsulfoxid*<sup>12)</sup> wurden in 50 ccm  $\text{D}_2\text{O}$  gelöst und *NaOD* (aus 0.2 g Natrium und 2 ccm  $\text{D}_2\text{O}$ ) zugegeben. Nach 2 Tagen bei  $40^\circ$  zog man das Wasser am Rotationsverdampfer ab und bewahrte den Rückstand erneut mit 50 ccm  $\text{D}_2\text{O}$  1 Tag bei  $40^\circ$  auf. Danach wurde mit wenig 2*n* HCl angesäuert, mit 50 ccm Wasser verdünnt und 28 g Natriumdisulfid portionsweise unter Schütteln zugesetzt. Nach 2tägigem Rühren bei  $50^\circ$  trennte man das gebildete Diallylsulfid im Scheidetrichter ab und destillierte. Sdp.  $139.5^\circ$ , Ausb. 6.5 g (49%).

Wie das NMR-Spektrum des deuterierten Diallylsulfids (Abbild. 4) zeigt, war Austausch nur in  $\alpha$ -Stellung zum Schwefel (ca. 93%) eingetreten. *Diallylsulfid-d<sub>4</sub>* wurde, wie für Diallylsulfid beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. NMR-Spektren der Reaktionsprodukte vgl. Abbild. 2 und S. 996.

*Umsetzung von Diallyläther mit Diazomethan:* Durch präparative Gaschromatographie (Säule  $2\text{ cm} \times 2\text{ m}$ , 15% Dinonylphthalat auf Kieselgur,  $80^\circ$ , 0.5 at Helium) wurden **6** und **7** abgetrennt.

<sup>12)</sup> A. Stoll und E. Seebeck, Hely. chim. Acta **31**, 189 (1948).

Abbild. 3. NMR-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ) von Diallylsulfid (60 MHz)Abbild. 4. NMR-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ) von Diallylsulfid- $\text{d}_4$  (60 MHz)

[Cyclopropylmethyl]-allyl-äther (6): Sdp.  $125^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.4300.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$  (112.2) Ber. C 74.95 H 10.87 Gef. C 74.76 H 10.51

NMR (in  $\text{CCl}_4$ ): Vgl. S. 997.

Allyl-[buten-(3)-yl]-äther (7) wurde durch Übereinstimmung seines IR-Spektrums und der Retentionszeit mit nachstehendem Vergleichspräparat identifiziert:

3 g einer 50proz. Natriumhydrid-Suspension in Mineralöl wurden in 50 ccm absol. Äther aufgeschlämmt, 4.0 g (55 mMol) Buten-(3)-ol-(1) zugetropft und 2 Tage unter Rückfluß gekocht. Nun fügte man 10 g (83 mMol) Allylbromid zu und erhitze erneut 2 Tage zum Sieden. Nach Abkühlen, Zugabe von 10 ccm Wasser, Abtrennen und Trocknen (Calciumchlorid) der Ätherphase wurde 7 durch Destillation isoliert. Ausb. 2.0 g (32%), Sdp.  $112-113^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.4190.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$  (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 74.86 H 10.77

NMR (in  $\text{CCl}_4$ ): 2.30 ppm (Quadruplett, 2H); 3.47 ppm (Triplet, 2H); 3.95 ppm (Dublett von Triplets, 2H); 4.85–5.45 und 5.55–6.25 ppm (Multipletts, 4H bzw. 2H).



Analytische Gaschromatographie: Fraktometer F6 (Perkin-Elmer), 2 m-Säule „A“ (Didecylphthalat), 80°, 1.3 kg/cm<sup>2</sup> Stickstoff, Strömungsteilung 1 : 6, Flammenionisations-Detektor. Retentionszeiten: Diallyläther 3.9 Min., 7 7.7 Min., 6 11.2 Min.

*Umsetzung von 3-Methoxy-propen-(1) mit Diazomethan:* Durch präparative Gaschromatographie (Säule 2 cm × 2 m, 15% Dinonylphthalat auf Kieselgur, 50°, 0.5 at Helium) wurden abgetrennt:

*Methoxymethyl-cyclopropan (8):* Sdp. 78°,  $n_D^{20}$  1.4018.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O (86.1) Ber. C 69.72 H 11.71 Gef. C 70.01 H 11.76

Das IR-Spektrum stimmte mit dem einer authent. Probe überein, die ähnlich wie 7 aus Cyclopropylcarbinol und Methyljodid dargestellt wurde.

*4-Methoxy-buten-(1) (9):* Sdp. 71°,  $n_D^{21.5}$  1.3952.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O (86.1) Ber. C 69.72 H 11.71 Gef. C 69.21 H 11.66

Ein Vergleichspräparat mit übereinstimmendem IR-Spektrum wurde ähnlich wie 7 aus Buten-(3)-ol-(1) und Methyljodid dargestellt.

Analytische Gaschromatographie: Fraktometer F6 (Perkin-Elmer), 2 m-Säule „A“ (Didecylphthalat), 50°, 70 ccm/Min. Wasserstoff, Retentionszeiten: 3-Methoxy-propen-(1) 2.7 Min., 9 5.7 Min., 8 9.1 Min.

*Umsetzung von 1-Methoxy-buten-(2) (10) mit Diazomethan:* Gaschromatographische Analyse des Rohprodukts (Fraktometer F6, 2 m-Säule „A“ 60°, 60.5 ccm/Min. Wasserstoff) zeigte außer 1-Methoxy-buten-(2) (5.8 Min.) und zwei Hauptprodukten (10.3 und 13.1 Min.) mehrere kleinere Komponenten. Nach Hydrierung mit Adams-Katalysator in Pentan waren die beiden Hauptprodukte unverändert, 1-Methoxy-buten-(2) war in 1-Methoxy-butan übergegangen und ein Teil der weiteren Komponenten war verschwunden. Eine Substanz mit der Retentionszeit von 1-Methoxy-2-methyl-butan (Hydrierungsprodukt von 12) lag nicht vor. Ein Vergleichspräparat wurde aus 2-Methyl-butanol (opt. akt. Gärungsamylalkohol) und Methyljodid ähnlich wie 7 dargestellt.

Die beiden Hauptprodukte konnten durch präparative Gaschromatographie (Bedingungen wie bei 3-Methoxy-propen-(1)) nicht völlig rein erhalten werden. Das Fehlen einer C=C-Schwingung im IR-Spektrum (Film) und das Auftreten von Multipletts bei 0–1 ppm im NMR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>) weist sie jedoch als Cyclopropan-Derivate aus. Wahrscheinlich handelt es sich um die *cis/trans*-Isomeren von 11 (auch der eingesetzte Methyl-crotyl-äther war ein *cis/trans*-Gemisch, in dem das *trans*-Isomere überwog)<sup>13</sup>.

*Umsetzung von 3-Methoxy-buten-(1)<sup>14</sup> (13) mit Diazomethan:* Durch präparative Gaschromatographie (Bedingungen wie bei 3-Methoxy-propen-(1)) wurden abgetrennt:

*[1-Methoxy-äthyl]-cyclopropan (14):* Sdp. 88°,  $n_D^{18}$  1.4046.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O (100.2) Ber. C 71.93 H 12.08 Gef. C 71.72 H 11.88

NMR (60 MHz, in CCl<sub>4</sub> gegen TMS als inneren Standard): m 0–0.8 (5H, Cyclopropan-Protonen); d 1.09 (3H, –CH<sub>3</sub>); Quintuplett 2.57 (1H, >CH–O–); s 3.21 ppm (3H, –OCH<sub>3</sub>).

Das IR-Spektrum stimmte mit dem eines Vergleichspräparates überein, das ähnlich wie 7 aus Methylcyclopropylcarbinol und Methyljodid dargestellt wurde.

*5-Methoxy-penten-(2) (trans + cis) (15 + 16):* Sdp. 99°,  $n_D^{18}$  1.4082.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O (100.2) Ber. C 71.93 H 12.08 Gef. C 71.94 H 12.29

<sup>13</sup> W. Kirmse und M. Buschhoff, Chem. Ber. 100, 1491 (1967).

<sup>14</sup> K. B. Wiberg, J. Amer. chem. Soc. 74, 3891 (1952).

NMR (60 MHz, in  $\text{CCl}_4$  gegen TMS als inneren Standard) m 1.5–1.7 (3H,  $-\text{CH}_3$ ); m 1.95–2.4 (2H, Allyl- $\text{CH}_2$ ); s 3.18 (3H,  $-\text{OCH}_3$ ); t 3.24 (2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ), m 5.2–5.5 ppm (2H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ).

IR (Film):  $\gamma(=\text{CH})$  960 (stark) und 690/cm (schwach).

Analytische Gaschromatographie: Fraktometer F6 (Perkin-Elmer).

	Retentionszeiten (Min.)				
	13	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	14	15	16
4 m A-Säule (Didecylphthalat) 45°, 82 ccm/Min. Wasserstoff	8.6	10.2	33.5	42.0	44.3
2.5 m-Säule, 15% Trikresylphosphat auf Chromosorb P, 60°, 88.5 ccm/Min. Wasserstoff	4.1	6.5	14.6	18.0	18.7

nach Hydrierung mit Adams-Katalysator in n-Pentan: 1-Methoxy-pentan 12.7 Min., **14** 14.6 Min. (unverändert).

[441/67]