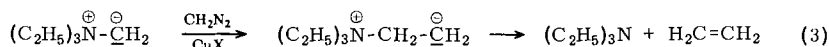


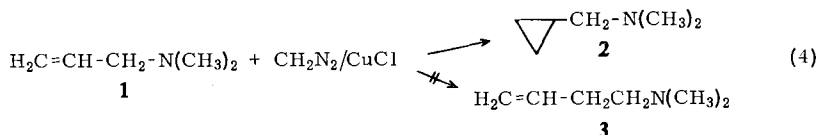
Methylens in α - und β -C-H-Bindungen⁵⁾. Berücksichtigt man, daß α - und β -C-H-Bindungen im Verhältnis 2 : 3 vorliegen, so ist eine leichte Bevorzugung der α -C-H-Bindungen bei der Einschleibsreaktion zu erkennen ($\alpha/\beta = 1.17$). Ähnliche Werte wurden für die Einschleibung in C-H-Bindungen von Äthern gefunden⁶⁾.

Katalytische Zersetzung von Diazomethan in Triäthylamin, mit oder ohne Lösungsmittel, durch Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(II)-chlorid oder Di- μ -chloro-di- π -allyldipalladium⁷⁾ führte zu keinem der oben genannten Reaktionsprodukte. Das eingesetzte Diazomethan ging in Äthylen über. Falls überhaupt ein Ylid entsteht, muß dieses mit weiterem Diazomethan (Methylen-Metall-Komplex) rascher als nach Gl. (2) reagieren.



2. Dimethylallylamin (1)

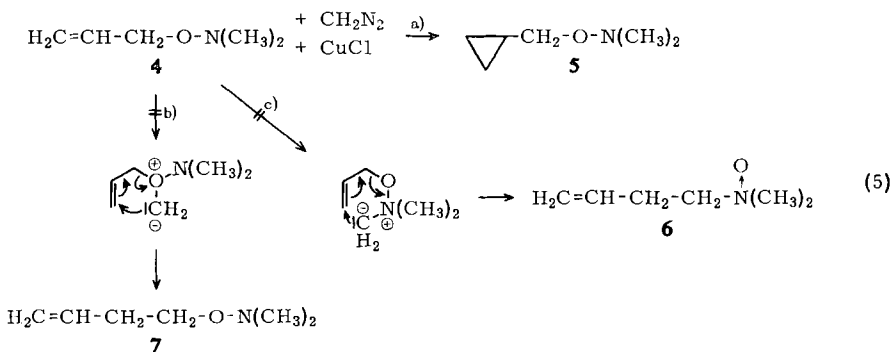
Die katalytische Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Dimethylallylamin lieferte nur ein Reaktionsprodukt, das sich durch sein NMR-Spektrum als Dimethyl-[cyclopropylmethyl]-amin (2) auswies. Dimethyl-[buten-(3)-yl]-amin (3), das nach Gl. (1) erwartete Homologe, war nicht entstanden. Mit Hilfe eines Vergleichspräparats wurde gesichert, daß 3 neben 2 auch in geringer Menge nachzuweisen war.



Die Ausbeute an 2, bezogen auf eingesetztes Diazomethan, betrug mit Kupfer(I)-chlorid in Äther 3–5%, in Methylenechlorid 17–26%.

3. N,N-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin (4)

Für 4 waren drei Reaktionsmöglichkeiten vorauszusehen: (a) Addition des modifizierten Methylens an die Doppelbindung; (b) Anlagerung am Sauerstoff und Allyl-



5) Bei Äthern wurde durch ¹⁴C-Markierung nachgewiesen, daß diese Reaktionen nicht über ein Ylid verlaufen³⁾.

6) W. v. E. Doering, L. H. Knox und M. Jones jr., J. org. Chemistry **24**, 136 (1959).

7) R. K. Armstrong, J. org. Chemistry **31**, 618 (1966).

sierung“ bei *N*-Allylverbindungen durch eine Erschwerung des zweiten Reaktions-schritts. In ihrer *Spaltungstendenz* (Reaktivität als Alkylierungsmittel, beim Hofmann-Abbau usw.) sind die Ammoniumverbindungen tatsächlich allen anderen, hier betrachteten Onium-Strukturen unterlegen. Konkurrenzreaktionen der intermediären Ylide, z. B. gemäß Gl. (3), werden daher gegenüber der Allylumlagerung bevorzugt. Das Verhalten des Allylazids demonstriert eindrucksvoll, wie durch eine leicht verlaufende Stabilisierungsreaktion die Methylen-Anlagerung am Stickstoff „sichtbar“ wird.

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

Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen mit Diazomethan unter Kupfersalz-Katalyse wurden nach der früher¹⁾ für Allylhalogenide angegebenen Vorschrift durchgeführt.

Photolyse von Diazomethan in Triäthylamin: Aus 17 ccm Triäthylamin, 15 ccm 40proz. Kalilauge und 3 g Nitrosomethylharnstoff wurde eine Lösung von Diazomethan in Triäthylamin hergestellt und über festem Ätzkali getrocknet. In zwei Ansätzen wurden 7.5 und 9.5 ccm dieser Lösung in einem Ringmantel-Gefäß aus Quarz mit einem wassergekühlten Quecksilber-Hochdruckbrenner (Q 81, Quarzlampengesellschaft Hanau) in ca. 5 Stdn. ausbelichtet (Gasentwicklung 170 bzw. 250 ccm). Die gaschromatographische Analyse (Fraktometer F 6, Perkin-Elmer, 4-m-Säule mit 15% Tetraäthylenglykoldimethyläther auf Chromosorb P, 50°, 1.3 atü Wasserstoff) lieferte die auf S. 1003 angegebenen Resultate. Retentionszeiten: Methyl-diäthylamin⁸⁾ 6.8 Min., Triäthylamin 11.8 Min., Diäthylisopropylamin⁹⁾ 17.5 Min., Diäthyl-n-propyl-amin¹⁰⁾ 19.9 Min.

Dimethylallylamin (1): Aus 6 g Nitrosomethylharnstoff, 20 ccm 40proz. Kalilauge und 60 ccm Äther dargestellte Diazomethan-Lösungen wurden umgesetzt mit: 11 g Dimethylallylamin¹¹⁾ (1) und 0.2 g Kupfer(I)-chlorid (Gasentwicklung 1.5l, Ausb. 3–5%); 7 g 1 und 0.35 g Kupfer(I)-jodid (der Katalysator löst sich vollständig im Amin, Gasentwicklung 1.3l, Ausb. 0.7%). Entsprechende Diazomethan-Lösungen in 60 ccm Methylenchlorid wurden zu 7 g 1 und 0.25 g Kupfer(I)-chlorid getropft (Gasentwicklung 850 ccm, Ausb. 17–26%). Gaschromatographische Analyse wie bei Triäthylamin. Retentionszeiten: Äther 3.6 Min., Dimethylallylamin 7.8 Min., Dimethyl-[buten-(3)-yl]-amin¹²⁾ (Vergleichspräparat) 15.2 Min., Methylenchlorid 17.6 Min., Dimethyl-[cyclopropylmethyl]-amin¹³⁾ 23.8 Min., Chloroform (Verunreinigung des Methylenchlorids) 41.3 Min.

Dimethyl-[cyclopropylmethyl]-amin (2) (Sdp. 99–100°) wurde durch präparative Gaschromatographie (Säule 200 × 3 cm, 20% Siliconöl auf Sterchamol, 60°, 0.5 atü Helium) abgetrennt und durch sein NMR-Spektrum (60 MHz, CCl₄, TMS als innerer Standard) charakterisiert: Multipllett bei 0–1.5 ppm (5H, Cyclopropan-Protonen), Dublett bei 2.07 ppm (2H, –CH₂–), Singulett bei 2.2 ppm (6H, –N(CH₃)₂).

⁸⁾ J. v. Braun und E. Anton, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2856 (1931).

⁹⁾ S. Caspe, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4457 (1932).

¹⁰⁾ N. J. Leonard, F. M. Kraft und V. Wolfman, J. Amer. chem. Soc. **70**, 867 (1948).

¹¹⁾ A. Partheil und H. v. Broich, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 618 (1897); L. Knorr und P. Roth, ebenda **39**, 1420 (1906); dargestellt analog H. T. Clarke, H. B. Gillespie und S. Z. Weiss-haus, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4571 (1933).

¹²⁾ G. Ciamician und P. Magnaghi, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 2079 (1885).

¹³⁾ N. J. Demjanow und M. Dojarenko, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 2208 (1923).

N,N-Dimethyl-*O*-allyl-hydroxylamin (**4**): Eine aus 8 g Nitrosomethylharnstoff, 20 ccm 40-proz. Kalilauge und 80 ccm Äther bereitete Diazomethan-Lösung wurde zu 9 g **4** (dargestellt durch Umlagerung von Dimethylallylamin-oxid oder durch Methylierung von *O*-Allyl-hydroxylamin¹⁴) und 0.3 g Kupfer(I)-chlorid getropft (1.2 l Gasentwicklung). Nach Abziehen der flüchtigen Anteile i. Vak. in eine gut gekühlte Vorlage wurde der Rückstand in 20 ccm 10proz. Salzsäure aufgenommen und mit 2 g Zinkstaub versetzt. Nach kurzem Erwärmen machte man mit Natronlauge alkalisch, schüttelte dreimal mit je 10–20 ccm Äther aus, trocknete über Natriumsulfat und destillierte $\frac{3}{4}$ des Äthers über eine Kolonne ab. (In einem Kontrollversuch wurde gezeigt, daß Triäthylamin-oxid unter diesen Bedingungen zu Triäthylamin reduziert wird.)

Gaschromatographische Analyse: Fraktometer F6, 6-m-Säule mit 20% Siliconöl 550 auf Chromosorb P, 85°, 2.5 atü Wasserstoff. Retentionszeiten: Äther 5.1 Min., *N,N*-Dimethyl-*O*-allyl-hydroxylamin 13.7 Min., Dimethyl-[buten-(3)-yl]-amin (Vergleichspräparat, im Reduktionsversuch nicht entstanden!) 18.8 Min., *N,N*-Dimethyl-*O*-[cyclopropylmethyl]-hydroxylamin (**5**) 34.5 Min.

5 wurde durch präparative Gaschromatographie (Säule 200×3 cm, 20% Siliconöl auf Sterchamol, 70°, 0.5 atü Helium) abgetrennt, Sdp. 115°, n_D^{20} 1.4129.

$C_6H_{13}NO$ (115.2) Ber. C 62.57 H 11.38 N 12.16 Gef. C 61.83 H 11.51 N 12.06

NMR (60 MHz, CCl_4 , TMS als innerer Standard): Multiplett bei 0–1.5 ppm (5H, Cyclopropan-Protonen); Singulett bei 2.51 ppm (6H, $-N(CH_3)_2$); Dublett bei 3.44 ppm (2H, $-CH_2-$).

Allylazid (**8**): Eine aus 10 g Nitrosomethylharnstoff, 25 ccm 40proz. Kalilauge und 75 ccm Äther bereitete Diazomethan-Lösung wurde bei 0–5° zu 16 g **8**¹⁵) und 0.3 g Kupfer(I)-chlorid getropft (Gasentwicklung 2.5 l). Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Anteile (bis 60°/3 Torr) wurde der Rückstand in 10 ccm Äther aufgenommen und zweimal mit 5proz. Natronlauge gewaschen (Entfernung des Katalysators). Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und bei 50° i. Vak. bis zur Gewichtskonstanz eingengt. Der Rückstand (1.7 g) ließ sich nahezu vollständig bei 84°/0.5 Torr destillieren (n_D^{20} 1.4873) und erwies sich als 1.3.5-Triallyl-hexahydro-s-triazin (**13**)¹⁶) (Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer authent. Probe).

Die gaschromatographische Analyse (Wilkins Aerograph, 2-m-Säule mit 20% Siliconöl 550 auf Chromosorb P, 60°, 85 ccm/Min. Wasserstoff) der flüchtigen Anteile zeigte Äther (1.7 Min.), Allylazid (5.8 Min.) und Cyclopropylmethylazid (**10**) (20.5 Min.), jedoch kein Buten-(3)-yl-azid (**11**) (13.0 Min.).

10 wurde durch präparative Gaschromatographie (Bedingungen wie für **2**) abgetrennt. Sdp. 114–115°, n_D^{20} 1.4793, ν_{N_3} (Film) 2100/cm.

NMR (60 MHz, CCl_4 , TMS als innerer Standard): Multiplett bei 0–1.4 ppm (5H, Cyclopropan-Protonen); Dublett bei 3.1 ppm (2H, $-CH_2-$).

11 wurde aus 4-Brom-buten-(1) (8 g) und Natriumazid (30 g) in Aceton/Wasser (3:1; 1 l, 20 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß) nach l. c.¹⁷) dargestellt und nach Ausschütteln mit Äther durch präparative Gaschromatographie (Bedingungen wie für **5**) abgetrennt.

NMR (60 MHz, CCl_4 , TMS als innerer Standard): Multipletts bei 2.1–2.6 ppm (2H, Allyl- CH_2), 3.1–3.5 ppm ($-CH_2N_3$) und 4.8–5.8 ppm (3H, $-CH=CH_2$).

Da die Azide beim Erhitzen detonieren, wurde auf Elementaranalysen verzichtet.

¹⁴) A. C. Cope und H. Towle, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3423 (1949).

¹⁵) M. O. Forster und H. E. Fierz, J. chem. Soc. [London] **93**, 1174 (1908).

¹⁶) H. Ulrich und J. Rubinfeld, J. org. Chemistry **26**, 1367 (1961).

¹⁷) W. J. Le Noble, J. physic. Chem. **67**, 2451 (1963).