

Wolfgang Kirmse und Heinz Schütte

Desaminierungsreaktionen, III¹⁾

Cyclopropyldiazonium-Ionen und Cyclopropylkationen

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

(Eingegangen am 2. Dezember 1967)

Durch alkalische Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-cyclopropyl-harnstoff (1) und *N*-Nitroso-*N*-[2-phenyl-cyclopropyl]-harnstoff (16) wurden Desaminierungen in Gegenwart stark nucleophiler Reaktionspartner ausgeführt. Allylverbindungen und Cyclopropanderivate entstanden nebeneinander. In deuterierten Lösungsmitteln zeigten alle Produkte übereinstimmenden Deuterium-Einbau. Bei *cis*-16 und *trans*-16 verlief sowohl die Ringöffnung als auch die Substitution am Cyclopropanring nicht stereospezifisch. Unsere Befunde sprechen für das intermediäre Auftreten von Cyclopropylkationen.

Bei der Solvolyse von Cyclopropylhalogeniden und -tosylaten wird die energiereiche Zwischenstufe eines Cyclopropylkations umgangen; unter synchroner Ringöffnung entstehen direkt Allylkationen²⁾. Auch die Desaminierung von Cyclopropylaminen liefert — mit wenigen Ausnahmen — Allylderivate.

Die Umsetzung von Cyclopropylamin mit salpetriger Säure in wässriger Lösung ergab Allylalkohol³⁾; bei Verwendung von Cyclopropylamin-1-d fand sich das gesamte Deuterium an C-2 des Allylalkohols⁴⁾. Ringöffnung wurde auch bei der Desaminierung von Spiro-pentylamin⁵⁾ und 7-Amino-bicyclo[4.1.0]heptan⁶⁾ beobachtet. Dagegen verlief die Einwirkung von salpetriger Säure auf Apotricyclylamin⁷⁾ und 1-Amino-nortricyclylen⁸⁾ unter Erhaltung des Cyclopropanrings; Ringöffnung würde hier zu Produkten führen, welche die Bredtsche Regel verletzen. Ohne zwingende sterische Gründe blieb der Cyclopropanring bei der Desaminierung von 7-Amino-cycloprop[*a*]acenaphthylen erhalten⁹⁾.

¹⁾ II. Mittel.: W. Kirmse und H. A. Rinkler, Liebigs Ann. Chem. 707, 57 (1967).

²⁾ ^{2a)} C. H. DePuy, L. G. Schnack, J. W. Hausser und W. Wiedemann, J. Amer. chem. Soc. 87, 4006 (1965); 88, 3343 (1966); ^{2b)} S. J. Cristol, R. M. Sequeira und C. H. DePuy, ebenda 87, 4007 (1965); ^{2c)} P. v. R. Schleyer, G. W. van Dine, U. Schöllkopf und J. Paust, ebenda 88, 2868 (1966); ^{2d)} U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. v. R. Schleyer, T. Su und G. W. van Dine, Tetrahedron Letters [London] 1967, 3639.

³⁾ P. Lipp, J. Buchkremer und H. Seeles, Liebigs Ann. Chem. 499, 1 (1932).

⁴⁾ E. J. Corey und R. F. Atkinson, J. org. Chemistry 29, 3703 (1964).

⁵⁾ D. E. Applequist und G. F. Fanta, J. Amer. chem. Soc. 82, 6393 (1960).

⁶⁾ J. E. Hodgkins und R. J. Flores, J. org. Chemistry 28, 3356 (1963).

⁷⁾ P. Lipp und C. Padberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1316 (1921).

⁸⁾ H. Hart und R. A. Martin, J. Amer. chem. Soc. 82, 6362 (1960).

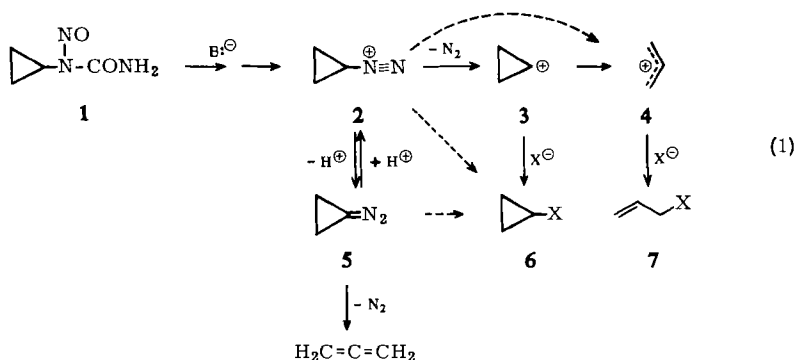
⁹⁾ R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 82, 1972 (1960).

Die Frage nach dem Auftreten von Cyclopropylkationen bei der Desaminierung von Cyclopropylaminen ist offen. Die bisher angewandten Reaktionsbedingungen waren zum Abfangen kurzlebiger Zwischenstufen wenig geeignet¹⁰⁾, die Stereochemie der Ringöffnung wurde nicht untersucht¹¹⁾.

Durch alkalische Spaltung von Nitrosoacylaminen lassen sich Diazonium-Ionen in basischen Medien erzeugen und mit stark nucleophilen Reaktionspartnern umsetzen¹²⁾. Wir haben diese Variante der Desaminierung auf Cyclopropanderivate angewandt.

Umsetzungen mit *N*-Nitroso-*N*-cyclopropyl-harnstoff

Die alkalische Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-alkyl-harnstoffen führt zu Alkyldiazonium-Ionen, die teils in Stickstoff und Carbonium-Ionen zerfallen, teils zu Diazoalkanen deprotoniert werden¹²⁾. Die zweite Reaktion ist bei vielen Diazoalkanen reversibel^{1,12)}. Die Beteiligung der Diazoverbindung am Reaktionsgeschehen nimmt mit steigender Basenkonzentration zu (erkenntlich am Einbau von Deuterium in die Endprodukte bei Verwendung deuterierter Lösungsmittel)¹²⁾. Während Diazoalkane des Typs RCHN₂ erst bei höheren Temperaturen thermisch zerfallen, konnten Diazocyclopropane nur indirekt nachgewiesen werden. Alle Darstellungsversuche führten zur Stickstoffabspaltung und Bildung von Allenen¹³⁾. Auch bei der alkalischen Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-cyclopropyl-harnstoff (**1**) wird der Zerfall von Diazocyclopropan (**5**) in Stickstoff und Allen mit der Protonierung zum Cyclopropyldiazonium-Ion (**2**) konkurrieren (Gl. 1). In schwach alkalischer Lösung sollte sich jedoch nach früheren Erfahrungen¹²⁾ die Bildung von **5** weitgehend zurückdrängen lassen.



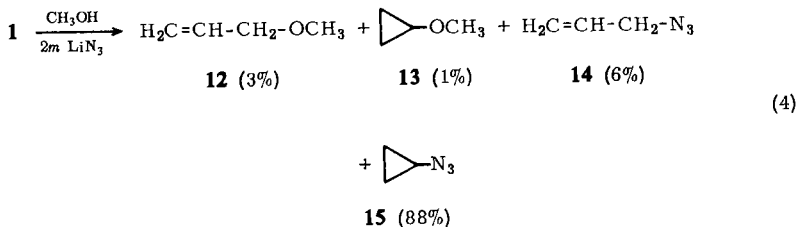
¹⁰⁾ Als Reaktionspartner dienen nur die schwach nucleophilen Lösungsmittel Wasser bzw. Eisessig; die Stabilität von Cyclopropanolen unter den Bedingungen der Desaminierung ist zumindest fraglich.

¹¹⁾ Aus der Stereochemie der Ringöffnung läßt sich bei geeignet substituierten Cyclopropanderivaten entnehmen, ob die Ringöffnung synchron mit der Ionisierung erfolgt oder über ein Cyclopropylkation als Zwischenstufe verläuft, vgl. S. 1680.

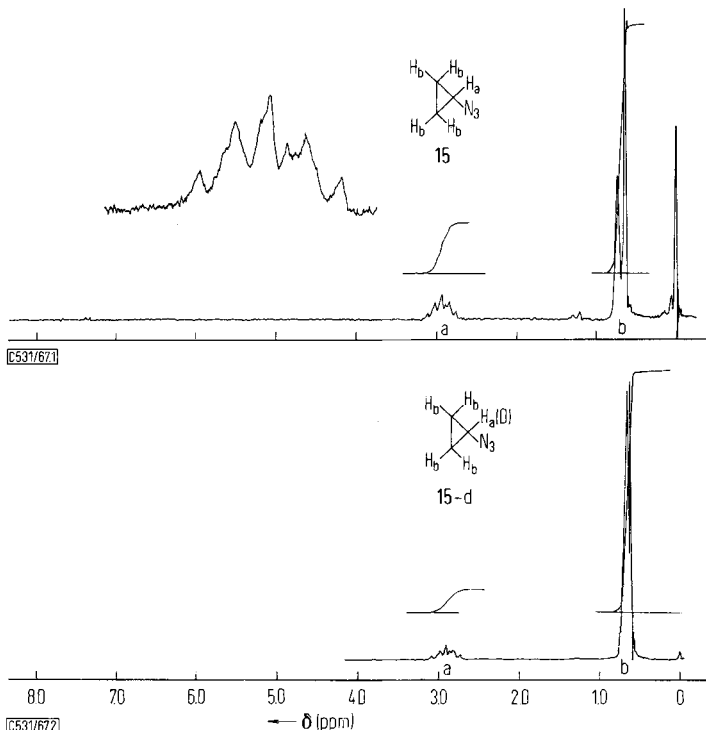
¹²⁾ W. Kirmse und G. Wächtershäuser, Liebigs Ann. Chem. **707**, 44 (1967), und dort zitierte Lit.

¹³⁾ W. M. Jones, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6200 (1960); W. M. Jones und M. H. Grasley, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 927; W. M. Jones, M. H. Grasley und W. S. Brey jr., J. Amer. chem. Soc. **85**, 2754 (1963); W. M. Jones, J. W. Wilson jr. und F. B. Tutwiler, ebenda **85**, 3309 (1963); W. M. Jones, M. H. Grasley und D. G. Baarda, ebenda **86**, 912 (1964); W. M. Jones und J. W. Wilson jr., Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1587.

Lithiumazid in 2 *m* methanolischer Lösung spaltet **1** ohne weiteren Basenzusatz. Hauptprodukt dieser Umsetzung war das bisher unbekannte Cyclopropylazid (**15**), das durch sein NMR-Spektrum (Abbild. 1), IR-Spektrum (ν_{N_3} 2190, 2105/cm) und durch die Reduktion zu Cyclopropylamin charakterisiert wurde. In geringerer Menge entstanden 3-Methoxy-propen-(1) (**12**), Methoxycyclopropan (**13**) und Allylazid (**14**) (Gl. 4).



Ausführung dieses Versuches in Deuteriomethanol ergab teilweise deuterierte Produkte. Da die Zersetzlichkeit der Azide eine massenspektrometrische Analyse verbot, wurden die NMR-Spektren ausgewertet. Im Spektrum von **15-d** (Abbild. 2) war das Signal des tertiären H deutlich abgeschwächt; das Integral ergab einen D-Gehalt von $60 \pm 5\%$. Im Vergleich zum NMR-Spektrum von **14** zeigte das Spek-



Abbild. 1. NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4 , TMS als innerer Standard) von Cyclopropylazid
 Abbild. 2. NMR-Spektrum von **15-d** aus **1** + CH_3OD + LiN_3

trum von **14-d** eine Abschwächung des H_a -Signals (Methin-Proton), entsprechend einem D-Gehalt von $50 \pm 10\%$. Obwohl die Fehlergrenze hier höher ist als bei **8–11**, ergibt sich annähernde Übereinstimmung des Deuteriumgehalts. Die Konsequenzen dieses Befunds wurden bereits diskutiert.

Auffallend ist das hohe Verhältnis **15/14** verglichen mit **11/10**. Azid scheint die Cyclopropyl-Zwischenstufe (**2** oder **3**) viel wirksamer abzufangen als Jodid. Man könnte an eine Reaktion des Azids mit **2** nach einem Pentazen/Pentazol-Mechanismus¹⁴⁾ denken. Die Umsetzung von Diazomethan mit ^{15}N -markierter Stickstoffwasserstoffsäure ließ jedoch keinen solchen Mechanismus erkennen¹⁵⁾. Auch fanden wir bei den Reaktionen des *N*-Nitroso-*N*-butyl-harnstoffs keinen Hinweis auf eine Sonderstellung des Azid-Ions¹²⁾.

Umsetzungen in Wasser/Diglyme

Wasser ist ein stärker saures Lösungsmittel als Methanol oder Äthanol und erlaubt es daher, den Deuterium-Einbau in die Reaktionsprodukte von **1** in weiteren Grenzen zu variieren. Allerdings konnten wir hier nur solche Produkte erfassen, die aus der Reaktion mit zugesetzten nucleophilen Anionen hervorgehen (Tab. 2).

Tab. 2. Zugabe von **1** (4 mMol) in Diglyme (7 ccm) zu 2 *m* MX in Wasser (10 ccm), 25°

MX	Base	pH	Reaktionsprodukte			
			10, 14		11, 15	
			% Ausb.	% D	% Ausb.	% D
NaJ	NaHCO ₃ /CO ₂	7.2	84	7.4 ^{a)}	5	6.5 ^{a)}
	Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	9.5	92	71 ^{a)}	6	70.5 ^{a)}
	NaOH (1 Äquiv.)	13	68	95 ^{b)}	11	95 ^{b)}
NaN ₃	—	8	67	15 ^{b)}	8	10 ^{b)}
	Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	9.5	48	90 ± 5 ^{b)}	8	95 ± 10 ^{b)}

^{a)} Massenspektrometr. bestimmt, 1 g-Atom D/Mol = 100%.

^{b)} NMR-spektroskopisch bestimmt.

Wie Tab. 2 zeigt, sind die Unterschiede zwischen Natriumjodid und Natriumazid in Wasser weniger ausgeprägt als in alkoholischer Lösung. Wichtigstes Ergebnis dieser Versuche ist aber, daß von sehr geringem bis zu fast vollständigem Deuterium-Einbau die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte nur wenig variiert¹⁶⁾. Der Deuteriumgehalt der Allyl- und Cyclopropylderivate stimmte jeweils innerhalb der Fehlergrenze überein. Damit ist erneut gezeigt, daß die Cyclopropanderivate nicht

¹⁴⁾ *I. Ugi, R. Huisgen, K. Clusius und M. Vecchi*, *Angew. Chem.* **68**, 753 (1956); *K. Clusius und M. Vecchi*, *Helv. chim. Acta* **39**, 1469 (1956); *Liebigs Ann. Chem.* **607**, 16 (1967).

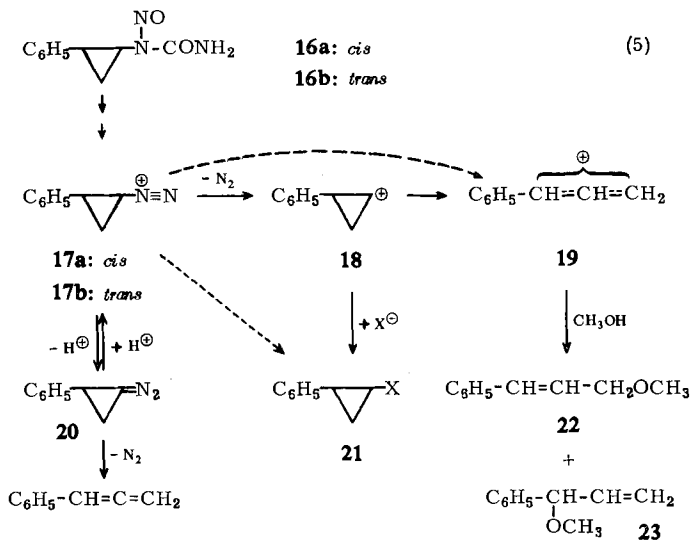
¹⁵⁾ *K. Clusius und F. Endtinger*, *Helv. chim. Acta* **41**, 1823 (1958).

¹⁶⁾ In stark alkalischer Lösung (2*n* NaOH in H₂O oder 2*n* NaOCH₃ in CH₃OH) war die Ausbeute an Substitutionsprodukten gering; es entstand reichlich Allen. Dies ist auf eine höhere stationäre Konzentration von **5** zurückzuführen, dessen Zerfall nun deutlich zum Reaktionsgeschehen beiträgt. Außerdem beobachteten wir eine Zunahme des relativen Cyclopropan-Anteils (in 2*n* NaOH/H₂O/Diglyme **10**:**11** und **14**:**15** ≈ 1; in 2*n* NaOCH₃/CH₃OH **10**:**11** ≈ 0.3, **14**:**15** ≈ 0.05). Dieser Effekt deutet sich in Tab. 2 nur schwach an; eine Erklärung können wir noch nicht geben.

direkt aus Diazocyclopropan (5) hervorgehen. Jedoch können Versuche mit **1** keine Auskunft darüber geben, ob nucleophile Reaktionspartner mit dem Cyclopropylkation (3) oder einer seiner Vorstufen, z. B. dem Cyclopropyldiazonium-Ion (2), reagieren. Auch der Mechanismus der Ringöffnung zu Allylderivaten ist an **1** nicht zu klären. Diesen Fragen ist der folgende Abschnitt gewidmet.

Umsetzungen mit *N*-Nitroso-*N*-[2-phenyl-cyclopropyl]-harnstoff¹⁷⁾

Die Einführung eines Substituenten in die 2-Stellung des Cyclopropanrings ermöglicht die Darstellung von *cis-trans*-Isomeren des Nitrosoharnstoffs **16**. Die Isomerie bleibt bei der alkalischen Spaltung von **16** bis zur Stufe des Diazonium-Ions **17** erhalten. Über das Gleichgewicht zwischen **17** und dem 2-Diazo-1-phenyl-cyclopropan (**20**) kann eine *cis-trans*-Isomerisierung des Diazonium-Ions **17** stattfinden. Ein solcher Prozeß muß jedoch in einem deuterierten Lösungsmittel von einem Deuterium-Einbau begleitet sein. *Versuche, die in deuterierten Lösungsmitteln keinen oder nur geringen Deuterium-Einbau zeigen, sind stereochemisch signifikant.*



Derartige Versuche können folgende Informationen liefern:

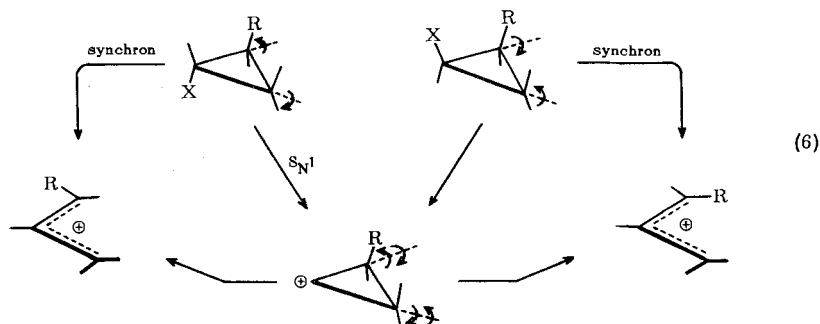
a) *Substitution unter Erhaltung des Cyclopropanrings.* Erfolgt die Bildung der Substitutionsprodukte **21** vom Cyclopropylkation **18** aus, so sollte sie nicht stereospezifisch verlaufen. Entstehen dagegen die Substitutionsprodukte **21** aus dem Diazonium-Ion **17** (oder einer seiner Vorstufen, z. B. Diazohydroxid oder Diazotat), so ist eine stereospezifische Bildungsweise zu erwarten. Ob Alkyldiazonium-Ionen mit nucleophilen Agentien unter Retention¹⁸⁾ oder Inversion¹⁹⁾ reagieren, ist allerdings umstritten.

¹⁷⁾ Vorläuf. Mitteil.: *W. Kirmse* und *H. Schütte*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1284 (1967).

¹⁸⁾ *R. Huisgen* und *C. Rüchardt*, *Liebigs Ann. Chem.* **601**, 1 (1956).

¹⁹⁾ *A. Streitwieser*, *J. org. Chemistry* **22**, 861 (1957); *A. Streitwieser* und *W. D. Schaeffer*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2888 (1957).

b) Ringöffnung zu Allylderivaten. Der Übergang eines Cyclopropylkations in ein Allylkation ist nach Woodward und Hoffmann²⁰⁾ ein disrotatorischer Prozeß. Welche der beiden möglichen Disrotationen bevorzugt wird, hängt bei einem „freien“ Cyclopropylkation nur von sterischen Faktoren ab. Erfolgt dagegen die Ringöffnung synchron mit dem Ionisierungsvorgang, so ist die Rotationsrichtung festgelegt: 2-Substituenten in *trans*-Stellung zur austretenden Gruppe rotieren nach außen (Gl. 6).



Nach der experimentell vielfach bestätigten Theorie von Woodward und Hoffmann ist bei einem Synchron-Zerfall des *cis*-2-Phenyl-cyclopropyldiazonium-Ions **17a** das *cis*-Phenylallylkation **19a** zu erwarten, ebenso sollte **17b** in **19b** übergehen. Ist dagegen das 2-Phenyl-cyclopropylkation **18** Zwischenstufe der Ringöffnung, dann müssen die *cis-trans*-Isomeren **16a** und **16b** identische Gemische *cis-trans*-isomerer Allyl-derivate liefern. Die Konfigurationsstabilität der isomeren Allylkationen unter den Bedingungen der Desaminierung ist gesichert²¹⁾.

Wie die Ergebnisse in Tab. 3 zeigen, entstanden aus **16a** und **16b** bei der Spaltung in schwach alkalischem Methanol tatsächlich Produktgemische sehr ähnlicher Zusammensetzung. Unabhängig vom Ausgangsmaterial bildete sich ganz überwiegend *trans*-**22**, das sich vom stabileren *trans*-Phenylallylkation **19** ableitet. Versuche mit Natriumformiat in Deuteromethanol führten zu einem Deuteriumgehalt von $23 \pm 5\%$. Unter diesen Bedingungen können höchstens 20–30% der Diazonium-Ionen **17a** bzw. **b** über **20** eine *cis-trans*-Isomerisierung erfahren haben. Wir nehmen daher an, daß die Ringöffnung über das 2-Phenyl-cyclopropylkation (**18**) als gemeinsame Zwischenstufe der *cis*- und *trans*-Reihe verläuft.

Bereits mit Natriumhydrogencarbonat als Base betrug der Deuterium-Einbau $65 \pm 5\%$. Auch an der vermehrten Bildung von Phenylallen ist die stärkere Beteiligung von **20** zu erkennen. In stark alkalischer Lösung ($1n$ NaOCH₃) wurde Phenylallen Hauptprodukt (84%).

Außer den Allyläthern **22** und **23** entstand in den Versuchen der Tab. 3 2-Methoxy-1-phenyl-cyclopropan (**21**, X = OCH₃) in sehr geringer Ausbeute. Das Verhältnis *cis*-/*trans*-**21** war mit **16a** und **16b** als Ausgangsmaterial ähnlich. Die Zuordnung der Isomeren von **21** ist unsicher, für unsere Zwecke aber auch unwesentlich.

²⁰⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **87**, 395 (1965).

²¹⁾ Diplomarb. H. Schütte, Univ. Marburg 1965.

Wir synthetisierten zum Vergleich **21** ($X = \text{OCH}_3$) aus Styrol und „Methoxycarben“²²⁾ und erhielten dabei überwiegend das Isomere, dem wir die *cis*-Struktur zuordnen. Dies ist im Einklang mit der Additionsweise des „Methoxycarbens“ an andere, nichtcyclopropanische Olefine²²⁾. Ferner konnten wir bei der alkalischen Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-[2-methyl-cyclopropyl]-harnstoff in Methanol die bevorzugte Bildung von *trans*-2-Methoxy-1-methyl-cyclopropan eindeutig nachweisen²³⁾.

Tab. 3. Umsetzung von **16a** bzw. **b** in Methanol, 25°

Ausgangs- material	Base ^{a)}	Phenyl- allen	Reaktionsprodukte (% Ausb.)				23	% D-Gehalt ^{b)} (22 + 23)
			21, X = OCH ₃		22			
			<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>		
16a	HCO ₂ Na	0.1	0.03	0.30	0.1	25	60	
16b	HCO ₂ Na	0.1	0.02	0.14	0.1	24	60	23 ± 5
16a	NaHCO ₃	0.8		0.3	0.1	25	67	
16b	NaHCO ₃	0.5		0.2	0.1	23	67	65 ± 5

a) 10facher Überschuß.

b) Nach NMR-Analyse, vgl. S. 1686 und Abbild. 3 – 5.

Um etwas höhere Ausbeuten an Substitutionsprodukten zu erhalten, führten wir die Spaltung von **16a** und **16b** mit Natriumformiat in Gegenwart von Lithiumbromid (2*m*) durch. Wir erhielten neben **21**–**23** 1–2% 2-Brom-1-phenyl-cyclopropan (**21**, $X = \text{Br}$), und zwar aus **16a** und **16b** ausschließlich das *trans*-Isomere (*cis* < 0.05%).

21 ($X = \text{Br}$) wurde aus 2,2-Dibrom-1-phenyl-cyclopropan durch partielle Reduktion erhalten. Wie von anderen Beispielen her bekannt ist²⁴⁾, wird hierbei das sterisch weniger behinderte Halogen bevorzugt abgelöst. Das überwiegend entstehende Isomere dürfte daher die *cis*-Struktur besitzen. Zur Bestätigung haben wir das Gemisch einer Solvolyse unterworfen und beobachteten eine raschere Reaktion des *trans*-Isomeren, in Übereinstimmung mit den kinetischen Daten für 2-Phenyl-cyclopropyltosylate^{2a)}.

Auch die Bildung der Substitutionsprodukte **21** aus **16a** und **16b** erfolgt demnach nicht stereospezifisch. Wir erblicken darin einen weiteren Hinweis, daß Cyclopropylierungen bei Desaminierungsreaktionen als Zwischenstufen auftreten und durch nucleophile Agentien abgefangen werden können. Die Ausbeuten an Cyclopropanderivaten sind bei **16** deutlich geringer als bei **1**. Die höhere Stabilität des Phenylallylkations (**19**) im Vergleich zum Allylkation (**4**) dürfte die kationische Cyclopropyl-Allyl-Umwandlung begünstigen. Die Strukturabhängigkeit der konkurrierenden Reaktionen — Ringöffnung und Substitution — ist Gegenstand weiterer Versuche.

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

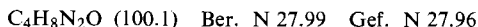
²²⁾ U. Schöllkopf und J. Paust, Chem. Ber. **98**, 2221 (1965).

²³⁾ Diplomarb. H. Urbach, Univ. Marburg 1967.

²⁴⁾ D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, J. org. Chemistry **28**, 703 (1963); D. Seyferth und B. Prokai, ebenda **31**, 1702 (1966); Diplomarb. W. Weisheit, Univ. Marburg 1965.

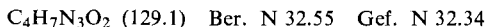
Beschreibung der Versuche

Cyclopropylharnstoff: Zu einer kräftig gerührten Lösung von 13.2 g *Cyclopropancarbon-säurechlorid*³⁾ in 250 ccm Aceton gab man bei 0° eine Lösung von 8.2 g *Natriumazid* in 19 ccm Wasser. Nach 1 Stde. wurde in 450 ccm Wasser gegossen und einmal mit 100 ccm, dann viermal mit 30 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach 24stdg. Trocknen über Magnesiumsulfat wurde die Ätherlösung während 1 Stde. in 400 ccm trockenes, siedendes Benzol getropft. Man engte ein bis der Sdp. 65° erreichte, kochte noch 2 Stdn. unter Rückfluß, kühlte im Eisbad und leitete trockenes *Ammoniak* 15 Min. lang kräftig, dann weitere 2 Stdn. schwach ein. Der ausgefallene *Cyclopropylharnstoff* wurde abgesaugt, mit wenig Benzol gewaschen und als Rohprodukt nitrosiert. Ausb. 16 g (46%), Schmp. (aus Essigester) 126°.



Die Darstellung des Harnstoffs aus Cyclopropylamin und Kaliumcyanat ergab nur 20% Ausb.

N-Nitroso-N-cyclopropyl-harnstoff (**1**): Zu einer Suspension von 20 g (0.2 Mol) *Cyclopropylharnstoff* und 40 g wasserfreiem Natriumacetat in 2 l absol. Äther wurden unter Eiskühlung und Rühren 30 g (0.31 Mol) N_2O_4 in 300 ccm absol. Äther während 1 Stde. zuge- tropft. Nach weiterem 2.5stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde filtriert, mit Äther nachge- waschen, die Ätherlösung dreimal mit 60 g NaHCO_3 und 40 ccm Wasser 1 Min. kräftig geschüttelt und rasch dekantiert. Nach 0.5stdg. Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtrieren und starkem Einengen am Rotationsverdampfer bei 20° wurde der Kristallbrei abgesaugt und zweimal mit 5 ccm eiskaltem Äther gewaschen. Ausb. 16 g (62%), Schmp. (aus Essig- ester) 105–106° (Zers.).



Umsetzung von 1 mit Äthanol/Natriumformiat/Natriumjodid: 1.04 g (8 mMol) **1**, 2.0 g (29 mMol) *Natriumformiat*, 0.15 (0.30, 0.60) g (**1**, **2**, 4 mMol) *Natriumjodid*, 0.393 g (4 mMol) *Diallyläther* als innerer Standard zur Ausbeutebestimmung und 20 ccm *Äthanol* wurden bei 25° gerührt, bis die Gasentwicklung (ca. 180 ccm) beendet war (ca. 100 Stdn.). Die Mischung wurde in 60 ccm Wasser gegossen, mit 3 mal 4 ccm n-Pentan ausgeschüttelt, die vereinigten Pentan-Auszüge mit 2 × 20 ccm Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und gaschromatographisch untersucht.

Fraktometer F6 (Perkin-Elmer), 2m A-Säule (Didecylphthalat), 50°, 80 ccm/Min. Wasser- stoff. Relative Retentionszeiten: **8**²⁵⁾ 0.411, **9** 0.502, *Diallyläther* (Standard) 1.00, **10** 1.43, **11**²⁶⁾ 1.64. Umrechnungsfaktoren (Flächenverhältnis/Molverhältnis): **8**/*Diallyläther* 0.59, **10**/*Di- allyläther* 0.89. Die Faktoren wurden ermittelt, indem bekannte Gemische wie oben gelöst und aufgearbeitet wurden; sie berücksichtigen also auch die unterschiedliche Verteilung von Substanz und Standard zwischen Wasser/Methanol und n-Pentan. Für **9** wurde der gleiche Faktor wie für **8**, für **11** der gleiche wie für **10** benutzt.

Umsetzung von 1 mit Deuteroäthanol/Natriumformiat/Natriumjodid: 3.12 g (24 mMol) **1** wurden mit 6 g (88 mMol) *Natriumformiat*, 0.90 g (6 mMol) *Natriumjodid* und 60 ccm *Deuteroäthanol* wie oben umgesetzt und aufgearbeitet. Die Produkte wurden durch präpara- tive Gaschromatographie (Säule 3 × 200 cm, 20% Dinonylphthalat auf Kieselgur, 50°, 0.3 atü Helium) isoliert; **10** und **11** konnten nur gemeinsam abgetrennt werden. Daher wurde zunächst das Massenspektrum des Gemischs (ca. 80% **10** und 20% **11**) aufgenommen. 0.36 g

²⁵⁾ H. Adkins und G. Krsek, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3051 (1949).

²⁶⁾ D. E. Applequist und D. F. O'Brien, J. Amer. chem. Soc. **85**, 743 (1963); W. Kirmse und B. v. Wedel, Liebigs Ann. Chem. **676**, 1 (1964).

des Gemisches in 2 ccm Diglyme und 1 ccm Methylcyclohexan wurden mit 2.5 g Silbersulfat in 8 ccm Wasser 3 Std. im Dunkeln bei Raumtemp. gerührt, nach Zentrifugieren vom Silberjodid dekantiert, die organische Phase abgetrennt, mit 2 mal 20 ccm Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Diese Lösung von **11** in Methylcyclohexan enthielt laut Gaschromatogramm (Bedingungen wie oben) kein **10** mehr und wurde für das Massenspektrum von **11** verwendet.

Tab. 4. Massenspektren (**8-d**, **9-d**, **10-d** und **11-d** sind teilweise deuterierte Substanzen aus der vorstehend beschriebenen Umsetzung)

Substanz	Bedingungen	<i>m/e</i>				g-Atom D/ Mol
		85	86	87	88	
8	9 eV	1	100	6	—	
8-d	9 eV	1	100	97	6	0.475
9	9 eV	—	100	5	—	
9-d	9 eV	1	100	96	5	0.475
		167	168	169	170	
10	70 eV	—	100	3	—	
10-d + 11-d	70 eV	—	100	87	2	0.455
11	70 eV	—	100	3	—	
11-d	70 eV	1	100	87	2	0.455

Äthoxycyclopropan (**9**): Eine *Diazomethan*-Lösung aus 20 g Nitrosomethylharnstoff, 70 ccm 40proz. Kalilauge und 200 ccm Äther wurde unter Rühren und Eiskühlung während 35 Min. in eine Suspension von 2 g *Kupfer(I)-chlorid* in 72 g *Äthylvinyläther* getropft. Der Katalysator wurde abfiltriert, die Lösung über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert und die bei 40–58° übergehende Fraktion durch präparative Gaschromatographie (Säule 3 × 200 cm, 20% Dinonylphthalat auf Kieselgur, 55°, 0.3 atü Helium) aufgetrennt: 1.3 g **9**, Sdp. 69°.

C₅H₁₀O (86.1) Ber. C 69.72 H 11.70 Gef. C 69.80 H 11.55

NMR (60 MHz, in CCl₄ gegen TMS als inneren Standard): m 0.27–0.53 (4H), t 1.14 (3H), m 2.98–3.32 (1H), q 3.48 ppm (2H).

IR (Film): 2940, 2850, 1448, 1368, 1210, 1118, 1061 und 1011/cm.

Umsetzung von 1 mit Methanol/Lithiumazid: Zu einer Mischung von 6 ccm *Methanol*, 22 mMol *Lithiumazid* und 2 mMol *Cyclohexan* (innerer Standard) wurden bei 25° 4 mMol **1** in 10 ccm *Methanol* getropft. Nach 90 Min. wurden 30 ccm Wasser zugesetzt, mit 2 ccm *n*-Pentan ausgeschüttelt, die Pentan-Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet und gaschromatographisch untersucht: Fraktometer F6, 2 m A-Säule (Didecylphthalat), 60°, 60 ccm/Min. Wasserstoff. Relative Retentionszeiten: Cyclohexan = 1.00, **12** 0.40, **13**²⁷⁾ 0.48, **14**²⁸⁾ 1.13, **15** 1.40. Umrechnungsfaktor (Flächenverhältnis/Molverhältnis) Cyclohexan/**12** = 0.78; Cyclohexan/**14** = 0.89. Für **13** wurde der gleiche Faktor wie für **12**, für **15** der gleiche wie für **14** angenommen.

Cyclopropylazid (**15**): Zur präparativen Gewinnung von **15** wurden die zehnfachen Mengen des obigen Ansatzes verwendet, mit 20 und nochmal 10 ccm *n*-Pentan ausgeschüttelt, und

²⁷⁾ W. T. Olson, H. F. Hipsher, C. M. Buess, I. A. Goodman, I. Hart, J. H. Lamneck jr., und L. C. Gibbons, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2451 (1947).

²⁸⁾ M. O. Forster und H. E. Fierz, J. chem. Soc. [London] **93**, 1174 (1908).

15 durch präparative Gaschromatographie (Säule 3×200 cm, 20% Dinonylphthalat auf Kieselgur, 55° , 0.3 atü Helium) isoliert. Ausb. 1.0 g (30%), Sdp. 79.5° , n_D^{25} 1.4368. Beim Versuch der Elementaranalyse explodierte **15**.

IR (Film): 3005, 2190, 2105, 1445, 1335, 1265, 1190, 1020/cm.

NMR-Spektrum vgl. Abbild. 1.

0.5 g **15** in 35 ccm Äthylenglykolmonomethyläther wurden bei 0° mit 3 g *Diarsentrioxid* und 8 g *Kaliumhydroxid* in 15 ccm Äthylenglykolmonomethyläther/Wasser (1:1) versetzt, unter Rühren für 3.5 Stdn. auf 50° erwärmt und das entweichende Gas über einen mit Eiswasser beschickten Kühler in einer Gasbürette aufgefangen (nach Abkühlen auf 0° 136 ccm = 101%). Nun wurde 1.5 ccm des Reaktionsgemischs in eine auf -70° gekühlte Falle destilliert und die so erhaltene wäbr. Lösung von *Cyclopropylamin* mit *Benzoylchlorid* zu *N-Cyclopropyl-benzamid* umgesetzt. Ausb. 0.3 g (31%), Schmp. 97° 29). Authent. Cyclopropylamin ergab unter den gleichen Bedingungen 35.5% *N-Cyclopropyl-benzamid*, Schmp. und Misch-Schmp. 97° .

Umsetzung von 1 mit Deuteromethanol/Lithiumazid: 20 mMol **1**, 100 mMol *Lithiumazid* und 50 ccm *Deuteromethanol* wurden wie oben umgesetzt und aufgearbeitet. Durch präparative Gaschromatographie (Bedingungen wie für **15**) wurden **14-d** und **15-d** abgetrennt, NMR-Spektren vgl. S. 1677.

Umsetzungen von 1 in Wasser/Diglyme (Tab. 2): In eine Lösung von 34 mMol *Natriumjodid* (*Natriumazid*) und 4 mMol *Natriumcarbonat* in 10 ccm Wasser wurde CO_2 eingeleitet, bis der gewünschte pH-Wert erreicht war; 4 mMol **1** in 7 ccm Diglyme (Diglykoldimethyläther) wurden zugetropft, bei 25° bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt, 20 ccm Wasser zugesetzt, mit 2 ccm *n-Pentan* ausgeschüttelt, die *Pentan-Lösung* zur Entfernung von Diglyme mit 3 mal 10 ccm Wasser gewaschen, getrocknet und gaschromatographisch untersucht: Fraktometer F6, 2 m A-Säule (Didecylphthalat), 60° , 60 ccm/Min. Wasserstoff. Relative Retentionszeiten: Cyclohexan (innerer Standard) = 1.00, **14** 1.13, **15** 1.40, **10** 2.43, **11** 2.70. Umrechnungsfaktor (Flächenverhältnis/Molverhältnis): Cyclohexan/**14** = 0.89; Cyclohexan/**10** = 1.07. Für **11** wurde der gleiche Faktor wie für **10**, für **15** der gleiche wie für **14** angenommen.

In Kontrollversuchen wurde überprüft, ob **10** unter den Reaktionsbedingungen hydrolysiert. Selbst mit 1 Äquiv. NaOH wurden 99% des eingesetzten **10** zurückgewonnen.

Bei Ansätzen in D_2O wurden die fünffachen Mengen verwendet und die Produkte durch präparative Gaschromatographie isoliert, **14-d** und **15-d** wie oben beschrieben, **10-d** und **11-d** analog bei 80° . **10** und **11** konnten präparativ nicht getrennt werden, daher wurde zunächst das Massenspektrum des Gemischs aufgenommen, anschließend **10** durch Hydrolyse entfernt und das unveränderte **11** vermessen (Tab. 5) (vgl. Umsetzung von **1** in Äthanol/Natriumjodid).

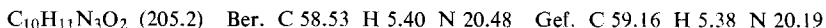
trans-[2-Phenyl-cyclopropyl]-harnstoff: 13.3 g (0.1 Mol) *trans-2-Phenyl-cyclopropylamin* (Aldrich Chemical Co.) in 50 ccm $2n$ HCl und 100 ccm Wasser wurden mit 22 g (0.27 Mol) *Kaliumcyanat* in 100 ccm Wasser versetzt, mit $2n$ NaOH auf pH 8 gebracht und 5 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen ausfallende Kristalle wurden abgesaugt und aus 500 ccm Wasser umkristallisiert. Ausb. 12 g (68%), Schmp. $158 - 159^\circ$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (176.2) Ber. C 68.16 H 6.86 N 15.90 Gef. C 68.31 H 6.68 N 15.48

N-Nitroso-N-[trans-2-phenyl-cyclopropyl]-harnstoff (16b): Zu 11.2 g (64 mMol) *trans-[2-Phenyl-cyclopropyl]-harnstoff* in 120 ccm Eisessig/Acetanhydrid (7:3) wurden unter Eiskühlung und Rühren 4.42 g (64 mMol) *Natriumnitrit* in 20 ccm Wasser langsam zugetropft,

29) J. D. Roberts und V. D. Chambers, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3176 (1951).

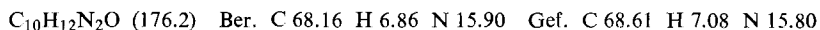
anschließend 500 ccm Wasser zugegeben und das ausfallende gelbe Öl unter Eiskühlung zur Kristallisation gebracht. Nach Absaugen, Waschen mit 500 ccm Wasser und Trocknen i. Vak. 8.0 g (61 %) **16b**, Schmp. (aus Essigester/Petroläther) 77° (Zers.).



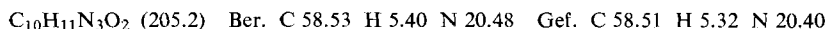
Tab. 5. Massenspektren (70 eV) (**10-d** und **11-d** sind teilweise deuterierte Substanzen aus Umsetzungen von **1** in D_2O /Diglyme)

Substanz	<i>m/e</i>				g-Atom D/ Mol
	167	168	169	170	
10	—	100	3	—	
10-d + 11-d aus 1 + D_2O /Diglyme/NaJ, pH 7.2	—	100	11	—	0.074
10-d + 11-d , NaJ, pH 9.5	—	40	100	3	0.71
11	—	100	3	—	
11-d aus 1 + D_2O / Diglyme/NaJ, pH 7.2	1	100	10	—	0.065
11-d , NaJ, pH 9.5	—	41	100	3	0.705

cis-[2-Phenyl-cyclopropyl]-harnstoff: 7 g *cis*-2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure³⁰⁾ wurden dem Curtius-Abbau nach I. c.³¹⁾ unterworfen; in die Lösung des *cis*-[2-Phenyl-cyclopropyl]-isocyanats in Toluol leitete man bei 0° 2 Stdn. trockenes NH_3 ein. Der ausgefallene Harnstoff wurde abgesaugt und aus 400 ccm Essigester umkristallisiert. Ausb. 5 g (66%), Schmp. 154–155°.



N-Nitroso-*N*-[*cis*-2-Phenyl-cyclopropyl]-harnstoff (**16a**) wurde analog **16b** dargestellt; Ausb. 33%, Schmp. (aus Essigester/Petroläther) 110–112° (Zers.).



Umsetzung von **16a** bzw. **b** in Methanol (Tab. 3): Zu einer Suspension von 1 g Natriumformiat oder Natriumhydrogencarbonat in 10 ccm Methanol wurden 205 mg (1 mMol) **16a** bzw. **b** in 8 ccm Methanol und 0.5 mMol *o*-Xylol als innerer Standard gegeben, bei 25° unter Lichtausschluß bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt ($\text{HCO}_2\text{Na} = 8\text{--}15$ Stdn., $\text{NaHCO}_3 = 0.5$ Stdn.), mit 40 ccm Wasser verdünnt, mit 3 mal 2 ccm *n*-Pentan ausgeschüttelt, die Pentan-Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet, bei 40° eingedampft und der Rückstand gaschromatographisch untersucht:

Fraktometer F6	Relative Retentionszeiten					
	<i>o</i> -Xylol	Phenyl- allen ³²⁾	23 ³³⁾	21 (X = OCH ₃)		22
			<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i> ³⁴⁾
50 m-Golay-Säule 1G3 (Polypropylenglykol) 140°, 0.7 ccm/Min. N ₂	1.00	1.51	1.62	2.38		2.54 3.42
50 m-Golay-Säule 1G1 (Apiezonfett L), 120°, 0.7 ccm/Min. N ₂			1.00	1.56 1.61		1.74 2.42

³⁰⁾ A. Burger und W. L. Yost, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2198 (1948); E. N. Trachtenberg und G. Odian, ebenda **80**, 4015 (1958).

³¹⁾ J. Weinstock, J. org. Chemistry **26**, 3511 (1961).

³²⁾ L. Skattebøl, Acta chem. scand. **17**, 1683 (1963).

³³⁾ D. I. Duveen und J. Kenyon, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1697.

³⁴⁾ H. Beaufour, Bull. Soc. chim. France [4] **11**, 648 (1912).

2-Methoxy-1-phenyl-cyclopropan (**21**, X = OCH₃): Eine Methyllithium-Lösung aus 3.5 g (0.5 g-Atom) *Lithium*, 37 g (0.26 Mol) *Methyljodid* und 160 ccm Äther wurde bei -20° unter Stickstoff zu einem Gemisch von 200 ccm *Styrol* und 11.5 g (0.1 Mol) *as-Dichlordimethyläther* getropft. Nach Erwärmen auf -5° wurde 1 l Wasser zugegeben, die organische Phase abgetrennt, die wäbr. Phase mit 4mal 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 3mal 1 l Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther i. Vak. abgezogen. Destillation über eine 15-cm-Vigreux-Kolonnen ergab 5.6 g einer Fraktion Sdp._{0.7} 70-71°, die noch ca. 10% *Styrol* enthielt. Redestillation lieferte 1.2 g (8%) reines **21**, Sdp.₁₄ 92.5°.

C₁₀H₁₂O (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 80.96 H 8.15

Das NMR-Spektrum (in CCl₄) zeigte bei 3.20 und 3.31 ppm Singulets von Methoxygruppen, die dem *cis*- und *trans*-Isomeren zukommen; ferner m 0.8-1.25 (2H), 1.6-2.2 (1H), 3.0-3.5 (1H) und s 7.20 ppm (5H). Das gaschromatographisch (Säule 1G1, vgl. oben) bestimmte *cis/trans*-Verhältnis war 71 : 29.

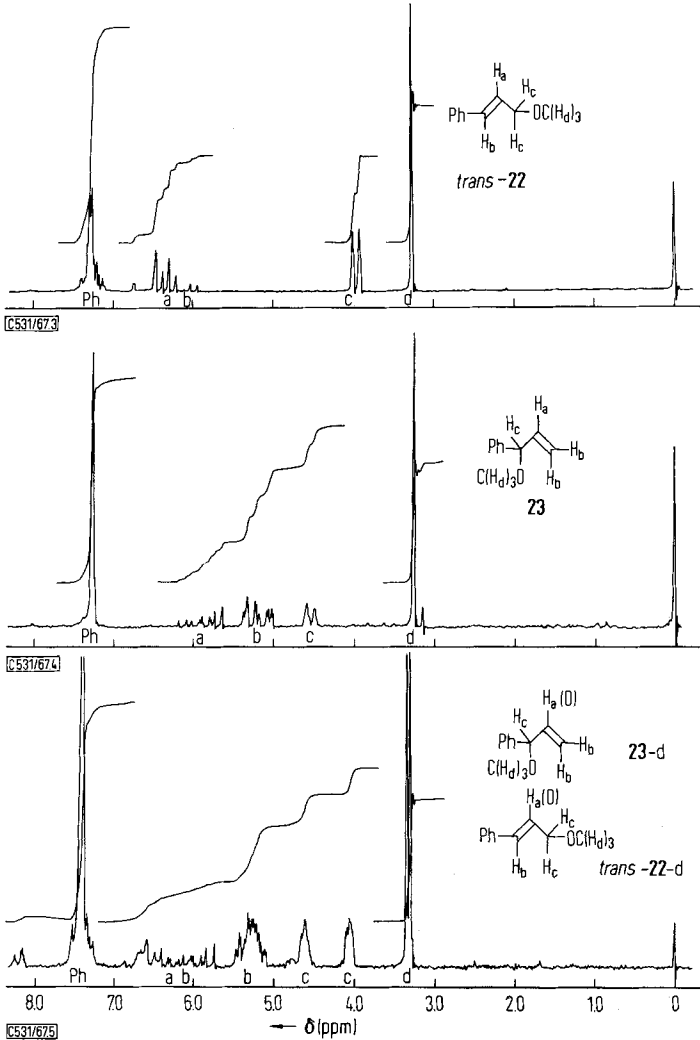
cis-3-Methoxy-1-phenyl-propen-(1) (*cis-22*): *cis-Cinnamylalkohol*, dargestellt durch Hydrierung von 3-Phenyl-propin-(2)-ol-(1) mit einem Pd/BaSO₄-Katalysator³⁵, wurde nach i. c.³⁴) mit *Natriumamid* und *Methyljodid* alkyliert. Ausb. 63%, Sdp.₂ 70.5°, n_D²¹ 1.5293. Nach gaschromatographischer Analyse (Säule 1G3, vgl. oben) enthielt das Produkt 10% des *trans*-Isomeren³⁴.

C₁₀H₁₂O (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 80.88 H 7.96

Umsetzung von 16b in Deuteromethanol: 0.82 g (4 mMol) **16b** wurden mit 4 g HCO₂Na bzw. KDCO₃ in 32 ccm *Deuteromethanol* bei 25° umgesetzt, mit 160 ccm Wasser verdünnt und mit 3mal 8 ccm *n*-Pentan ausgeschüttelt. Die Pentan-Lösung wurde mit konz. Na₂CO₃-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Pentan i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde i. Vak. möglichst vollständig in eine auf -70° gekühlte Falle überdestilliert (0.42 g = 70%). Entsprechend der Zusammensetzung (Tab. 3) war das NMR-Spektrum einer solchen Probe im wesentlichen eine Überlagerung der NMR-Spektren von *trans-22* (Abbild. 3) und **23** (Abbild. 4). Die Vinylprotonen H_a und H_b von **23** sind nicht klar zu trennen. Zur Bestimmung des Deuterium-Gehalts ist es zweckmäßig, aus den NMR-Spektren der deuterierten Proben (z. B. Abbild. 5) das Verhältnis (Vinyl + Allyl-H)/Methoxyl-H zu entnehmen, da dieses für die beiden isomeren Äther gleich ist. Statt des Wertes 4 : 3 der deuteriumfreien Verbindungen fanden wir für die Probe aus HCO₂Na/CH₃OD (Abbild. 5) 3.77 ± 0.05 : 3 (entsprechend 0.23 ± 0.05 g-Atom D/Mol) und für die Probe aus KDCO₃/CH₃OD 3.35 ± 0.05 : 3 (entsprechend 0.65 ± 0.05 g-Atom D/Mol). Der unterschiedliche D-Gehalt der beiden Proben ist auch an der Gestalt der H_c-Signale (Allyl-Protonen) gut zu erkennen. Die Dubletts der deuteriumfreien Verbindungen (Aufspaltung durch H_a) werden zunehmend von einem Singulett überlagert (Ersatz von H_a durch D).

Umsetzung von 16a bzw. b in Gegenwart von Lithiumbromid: 205 mg (1 mMol) **16a** bzw. **b** wurden mit 1.93 g (22 mMol) *Lithiumbromid* und 136 mg (2 mMol) *Natriumformiat* in 10 ccm *Methanol* umgesetzt. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurde unter Zusatz von 2 g Kaliumhydrogencarbonat 30 Min. Rückfluß gekocht, um etwa entstandene Phenylallylbromide in die Methyläther umzuwandeln (die Bromide zersetzten sich bei der Gaschromatographie). Die Aufarbeitung entsprach den Versuchen ohne Lithiumbromid. Gaschromatographische Analyse: Fraktometer F6, 50 m Golay-Säule 1G3 (Polypropylenglykol), 180°, 0.7 ccm/Min. Stickstoff. Relative Retentionszeiten: Phenylallen 0.57, **23** 0.59, **21** (X = OCH₃) 0.78, *cis-22* 0.81, *trans-22* 1.00, **21** (X = Br) *trans* 1.10, *cis* 1.23.

³⁵ L. F. Hatch und H. E. Alexander, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5643 (1950).



Abbild. 3. NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4 , TMS als innerer Standard) von *trans*-3-Methoxy-1-phenyl-propen-(1) (*trans*-22)

Abbild. 4. NMR-Spektrum von 3-Methoxy-3-phenyl-propen-(1) (23)

Abbild. 5. NMR-Spektrum von *trans*-22 + 23 aus 16b/ HCO_2Na/CH_3OH

Tab. 6. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte aus 16a bzw. b/ $HCO_2Na/LiBr/CH_3OH$

Ausgangs- material	Phenyl- allen	23	21 (X = OCH_3)	22		21 (X = Br)	
				<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
16a	0.9	58	4	2	33	<0.05	2
16b	0.4	61	1	1	35	<0.05	1

Die Zusammensetzung der Äther weicht etwas von Tab. 3 ab, da die Äther hier zum Teil erst bei der Solvolyse der Phenylallylbromide entstanden sind. Auch der Phenylallen-Anteil war etwas höher als in Tab. 3; daher wurde in einer Umsetzung von **16b** (4 mMol) mit *Natriumformiat* und *Lithiumbromid* in Deuteriomethanol der Deuterium-Einbau überprüft. Wie das NMR-Spektrum zeigte, war der Deuteriumgehalt der Äther **22** + **23** eher geringer als in Abbild. 5 (erkenntlich an der Aufspaltung der Allylprotonen H_c).

2-Brom-1-phenyl-cyclopropan (**21**, X = Br): Zu 25.2 g (90 mMol) *2,2-Dibrom-1-phenyl-cyclopropan*³⁶⁾ in 220 ccm Eisessig wurden bei 50° unter Rühren während 1 Stde. 58 g (0.1 g-Atom) *Zinkstaub* gegeben. Nach weiteren 80 Min. bei 50° wurde abgekühlt, abgesaugt, mit Eisessig nachgewaschen, das Filtrat in 1 l Wasser gegossen, mit 4 mal 100 ccm Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung mit konz. Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion gewaschen. Nach weiterem Waschen mit 4 mal 500 ccm Wasser wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, der Äther i. Vak. abgezogen und der Rückstand zweimal i. Vak. über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Der bei 90–91°/4 Torr übergehende Anteil (9 g = 51%, n_D^{27} 1.5696) war gaschromatographisch reines **21** (X = Br) und bestand aus 71.5% *cis*- und 28.5% *trans*-Isomerem.

C_9H_9Br (197.1) Ber. C 54.84 H 4.61 Br 40.55 Gef. C 54.97 H 4.62 Br 40.60

493 mg (2.5 mMol) des Gemisches wurden mit 50 mMol *Natriummethylat* in 50 ccm Methanol unter Rückfluß gekocht. Nach 360 Stdn. hatten sich ca. 20% umgesetzt; das *cis*-Isomere hatte um 12%, das *trans*-Isomere um 40% abgenommen. Es waren 3% *cis*-**22**, 12% *trans*-**22** und 5% **23** entstanden (Aufarbeitung und gaschromatographische Analyse wie bei den Umsetzungen mit **16a, b**).

³⁶⁾ P. S. Skell und A. Y. Garner, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5430 (1956); W. J. Dale und ³⁷⁾ P. E. Schwartzentruber, J. org. Chemistry **24**, 955 (1959).