

Wolfgang Kirmse und Bernd Brinkmann

Desaminierungsreaktionen, VII¹⁾

Diazomethyl als Nachbargruppe

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

(Eingegangen am 16. September 1969)

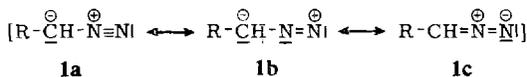
ω -Diazo-alkyldiazonium-Ionen, $N_2\text{---CH---[CH}_2\text{]}_n\text{---CH}_2\text{---}\overset{\oplus}{N}\equiv N$ (**6**), wurden im Gleichgewicht mit 1, ω -Bis-diazo-alkanen (**7**) und 1, ω -Alkan-bis-diazonium-Ionen (**5**) in alkalischem Methanol erzeugt. Wir untersuchten den Ringschluß von **6** zu Cycloalkyldiazonium-Ionen (**8**) und davon abgeleiteten Produkten. **6** ($n = 1$) lieferte Methoxycyclopropan in ca. 50% relativer Ausbeute; aus **6** ($n = 3$) erhielten wir Methoxycyclopentan und Cyclopentan (ca. 5%). Kein Ringschluß war mit **6** ($n = 2$) und **6** ($n = 4$) nachweisbar (mit $n = 2$ entsteht wenig Methoxycyclobutan durch Buten-(3)-yl- \rightleftharpoons Cyclobutyl-Umlagerung.) Die Abhängigkeit der Produktverteilung von der Alkalikonzentration und der Vergleich mit dem Verhalten von Alkenyl- und Methoxyalkyldiazonium-Ionen dienen als diagnostische Hilfsmittel zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus.

Deamination Reactions, VII¹⁾

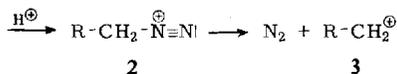
Diazomethyl as a Neighboring Group

ω -Diazoalkyldiazonium ions, $N_2\text{---CH---[CH}_2\text{]}_n\text{---CH}_2\text{---}\overset{\oplus}{N}\equiv N$ (**6**), were generated in equilibrium with 1, ω -bisdiazoalkanes (**7**) and 1, ω -alkanebisdiazonium ions (**5**) in alkaline methanol. The cyclization of **6**, to produce cycloalkyldiazonium ions (**8**) and products derived therefrom, has been investigated. **6** ($n = 1$) afforded methoxycyclopropane in ca. 50% relative yield; methoxycyclopentane and cyclopentene (ca. 5%) were obtained from **6** ($n = 3$). No cyclization was observed with **6** ($n = 2$) (although methoxycyclobutane arises in this case from the allylcarbinyl \rightleftharpoons cyclobutyl rearrangement), and with **6** ($n = 4$). The dependence of the product distribution on methoxide concentration, and comparison with the behavior of alkenyl- and alkoxyalkyldiazonium ions served as diagnostic tools in elucidating the reaction mechanism.

Die leichte Protonierung von Diazoalkanen²⁾ erweist den nucleophilen Charakter der Diazomethylgruppe (---CHN_2) im Sinne der Grenzstrukturen **1a** und **1b**.



(1)



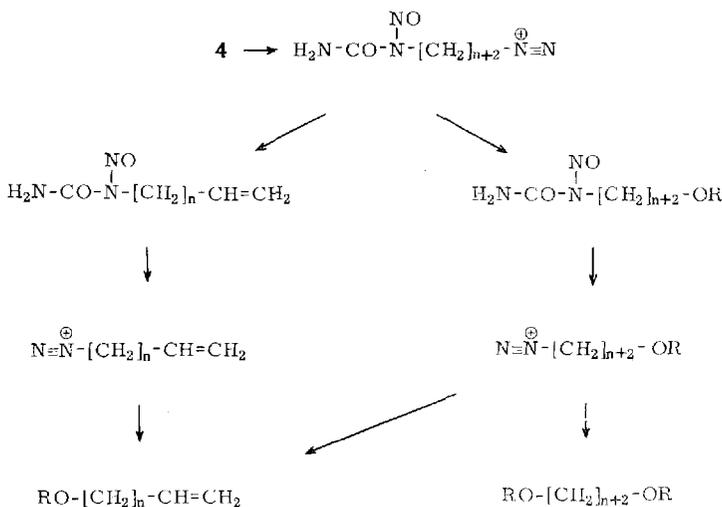
¹⁾ VI. Mittel.: W. Kirmse und G. Eigenwillig, Chem. Ber. 103, 27 (1970).

²⁾ Übersicht: R. A. More O'Ferrall, Advances Phys. org. Chemistry 5, 331 (1967).

In analoger Weise sollten Carbonium-Ionen oder deren Vorstufen mit Diazoalkanen reagieren. Wir haben untersucht, ob bei Desaminierungsreaktionen eine intramolekulare Beteiligung von Diazomethylgruppen nachweisbar ist. Als elektrophile Spezies kommen bei einer Desaminierungsreaktion Diazonium-Ionen (2) oder daraus durch Stickstoffabspaltung entstehende Carbonium-Ionen (3) in Frage.

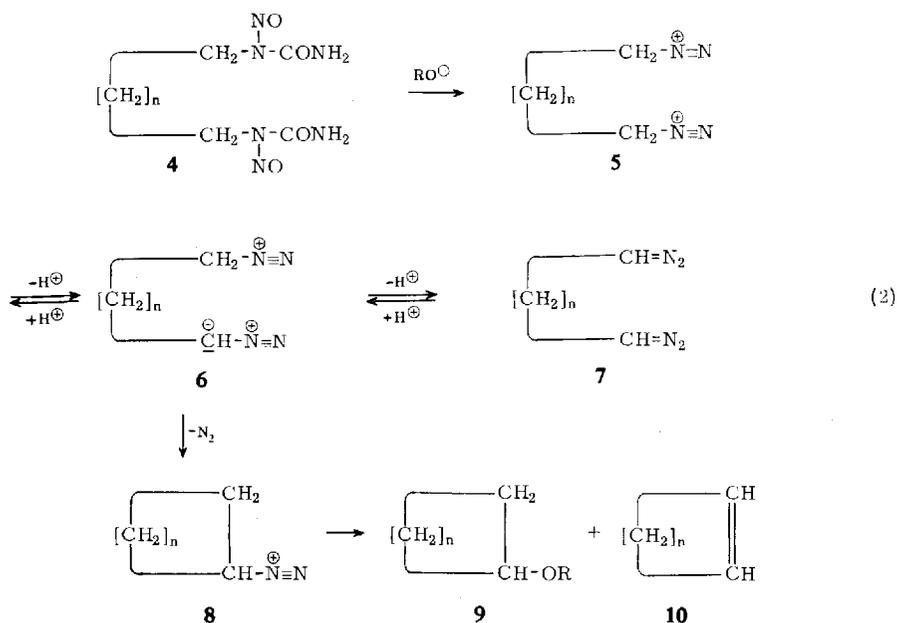
Wie läßt sich gleichzeitig mit einer Diazogruppe ein Diazonium-Ion bzw. Carbonium-Ion in einem Molekül erzeugen? Hierzu bietet sich die stufenweise Protonierung von Bis-diazoalkanen (7) an, die ihrerseits durch Alkalisplaltung von Bis-nitrosoharnstoff-Derivaten (4) gebildet werden können. Wir haben früher gezeigt, daß die Protonierung von Diazoalkanen in alkalischer Lösung reversibel ist^{3a)} und daß die Bildung von Diazoalkanen aus Nitrosoacylaminen über die Zwischenstufe des Diazonium-Ions verläuft^{3b)}. Entsprechend ist in Gl. (2) die alkalische Spaltung von 4 formuliert. Selbstverständlich reagieren die beiden Nitrosoharnstoffgruppen nicht gleichzeitig, sondern nacheinander.

In schwach alkalischer Lösung verläuft der Zerfall von Alkyldiazonium-Ionen rascher als ihre Deprotonierung zu Diazoalkanen^{3b)}. Dieser Prozeß wird in den Gl. (2), (3) und (5) summarisch als Reaktion des 1,ω-Alkan-bis-diazonium-Ions 5 beschrieben. Detaillierter ist er wie folgt zu formulieren:



In stärker alkalischer Lösung gewinnt die Deprotonierung den Vorrang, so daß 7 im Gleichgewicht mit 6 und 5 auftritt (letzteres in sehr geringer Konzentration). Nur 6 kann unter Nachbargruppenbeteiligung ein cyclisches Diazonium-Ion 8 bilden, aus dem dann cyclische Substitutions- und Eliminierungsprodukte hervorgehen. 7 ist thermisch stabil und kann nur nach Reprotonierung zu 6 reagieren. Die Chancen für einen Ringschluß 6 → 8 nehmen daher bei Erhöhung der Basenkonzentration zu.

^{3) 3a)} W. Kirmse und H. A. Rinkler, Liebigs Ann. Chem. 707, 57 (1967); ^{3b)} W. Kirmse und G. Wächtershäuser, Liebigs Ann. Chem. 707, 44 (1967).



Kinetische Messungen geben bei Desaminierungsreaktionen keine Auskunft über den Zerfall des Diazonium-Ions (vorgelagerte Reaktionsschritte oder Gleichgewichte sind geschwindigkeitsbestimmend). Daher muß die Frage offen bleiben, ob die Anwesenheit der Diazomethylgruppe in **6** die Stickstoffabspaltung beschleunigt oder nicht. „Nachbargruppenbeteiligung“ kann in unserem Fall nur den Nachweis einer Wechselwirkung der beiden Funktionen in **6** bedeuten; die genauere Lokalisierung dieser Wechselwirkung auf der Reaktionskoordinate ist nicht möglich.

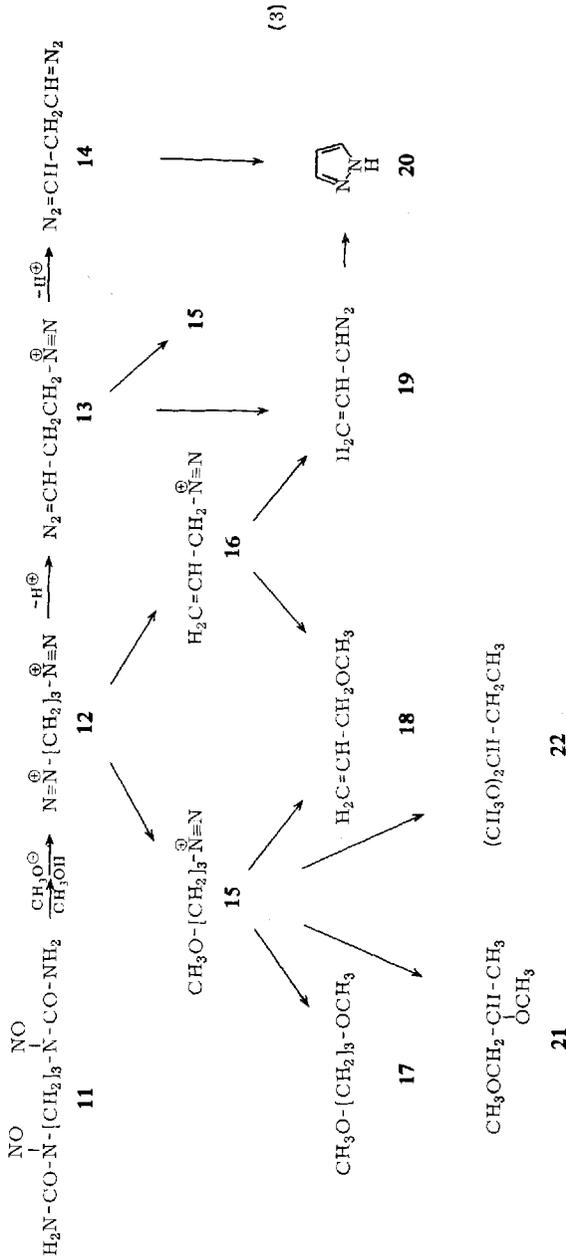
1. Alkalische Spaltung von *N,N'*-Trimethylen-bis-[*N*-nitroso-harnstoff] (**11**)

Die Produkte der Umsetzung von **11** mit Methanol/Natriummethanolat lassen sich nach ihrer Entstehung in verschiedene Gruppen einteilen:

a) Produkte aus dem Propan-1.3-bis-diazonium-Ion (**12**), Gl. (3)

12 kann durch Substitution in das 3-Methoxy-propyldiazonium-Ion (**15**) und durch Eliminierung in das Allyldiazonium-Ion (**16**) übergehen. (Ob solche Reaktionen „direkt“ am Diazonium-Ion oder über ein Carbonium-Ion als Zwischenstufe ablaufen, wird hier und im folgenden nicht diskutiert.) Aus **15** entsteht durch Substitution 1.3-Dimethoxy-propan (**17**); 1.2-Wasserstoffverschiebung vor der Substitution führt zu 1.2-Dimethoxy-propan (**21**), 1.3-Wasserstoffverschiebung zu Propionaldehyd-dimethylacetal (**22**). (Solche Umlagerungen können auch bei der Stickstoffabspaltung aus **12** stattfinden; dies ergibt letztlich ebenfalls **21** und **22**.) Eliminierung aus **15** liefert Methylallyläther (**18**), der auch durch Substitution aus **16** hervorgeht.

Die bisher genannten Produkte sollten auch aus *N*-Nitroso-*N*-[3-methoxy-propyl]-harnstoff bei alkalischer Spaltung entstehen. Dies wurde durch Kontrollversuche bestätigt (Tab. 2).



Die Deprotonierung von **15** zu 3-Methoxy-1-diazo-propan ist ein „Nebenschluß“, der keine neuen Produkte liefert (vgl. die hohe Gesamtausbeute in Tab. 2). Anders die irreversible Deprotonierung von **16** zu 3-Diazo-propen (**19**). **19** wird in alkalischer Lösung nicht protoniert⁴⁾, sondern cyclisiert zu Pyrazol (**20**)⁵⁾.

Tab. 2. Produkte der alkalischen Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-[3-methoxy-propyl]-harnstoff in Methanol

Base	Gesamt- ausb. (%)	Produktverteilung (%)			
		17	21	22	18
NaHCO ₃	97	85.5	1.5	3.5	10.5
Na ₂ CO ₃	98	85.0	1.6	2.3	11.1
0.2 <i>n</i> NaOCH ₃	100	84.0	0.8	1.8	13.4
0.5 <i>n</i> NaOCH ₃	99	87.4	1.1	1.8	9.7
1.0 <i>n</i> NaOCH ₃	98	89.0	0.6	1.5	8.9

2. Alkalische Spaltung von *N,N'*-Tetramethylen-bis-[*N*-nitroso-harnstoff] (27)

Die Bildung von Methoxycyclobutan (36) aus 27 ist kein eindeutiger Hinweis auf einen Ringschluß des 4-Diazo-butyldiazonium-Ions (29). Wie Gl. (5) zeigt, kann 36 auch aus dem Buten-(3)-yl-diazonium-Ion (31) entstehen, das seinerseits aus dem Butan-1.4-bis-diazonium-Ion (28) durch eine Eliminierungsreaktion gebildet wird. Als gemeinsame Zwischenstufe beider Wege ist in Gl. (5) das Bicyclobutonium-Ion (35)⁸⁾ formuliert. An die Stelle von 35 kann ein System äquilibrierender klassischer Ionen treten.

Klarheit über die Bildungsweise von 36 und 39 wird gewonnen, indem man die alkalische Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-[buten-(3)-yl]-harnstoff⁹⁾ zum Vergleich heranzieht. Über 31 als Zwischenstufe entstehen hier die Produkte 34, 36, 39, 40 und 41. Für die Bildung von 40 und 41 ist eine 1.2-Wasserstoffverschiebung zum 1(3)-Methylallyl-Kation (38) verantwortlich. 38 entsteht nur aus 31, nicht aus 35, denn die Desaminierung von Cyclobutylamin oder Cyclopropylmethylamin liefert keine Methylallylderivate¹⁰⁾. Wenn also die Reaktion 27 → 29 → 32 → 35 → 36 + 39 tatsächlich abläuft, dann sollte das Verhältnis (36 + 39)/(40 + 41) bei der Spaltung von 27 größer sein als bei der Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-[buten-(3)-yl]-harnstoff.

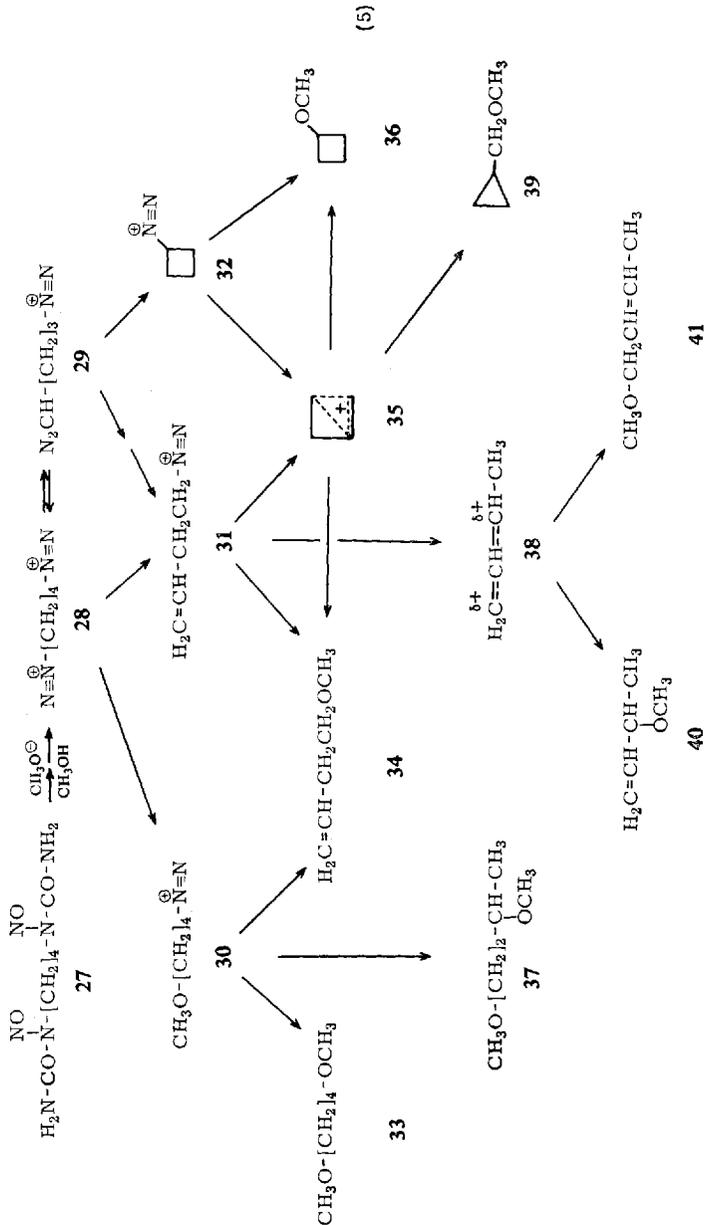
Tab. 3. Produkte der alkalischen Spaltung von 27 in Methanol

Base	Gesamt- ausb. (%)	Produktverteilung (%)						
		33	37	34	36	39	40	41
NaHCO ₃	85	39.8	6.0	42.5	2.6	2.1	2.9	4.1
Na ₂ CO ₃	73	48.6	7.6	32.2	3.3	1.9	2.2	4.2
0.2 <i>n</i> NaOCH ₃	60	54.4	4.3	32.4	1.8	1.5	2.8	2.8
0.5 <i>n</i> NaOCH ₃	50	48.0	3.8	38.2	2.0	1.6	3.0	3.4
1.0 <i>n</i> NaOCH ₃	44	60.2	3.9	25.2	2.5	1.8	3.4	3.0
2.0 <i>n</i> NaOCH ₃	46	63.8	2.2	27.2	1.1	0.9	2.0	2.8

⁸⁾ J. D. Roberts und R. H. Mazur, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2509 (1951); R. H. Mazur, W. N. White, D. A. Semenov, C. C. Lee, M. S. Silver und J. D. Roberts, ebenda **81**, 4390 (1959); M. C. Caserio, W. H. Graham und J. D. Roberts, Tetrahedron [London] **11**, 171 (1960); K. L. Servis und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1331 (1965); G. A. Olah und C.-H. Liu, ebenda **90**, 6468 (1968).

⁹⁾ H. Urbach, Dissertat., Univ. Marburg 1969.

¹⁰⁾ K. L. Servis und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3773 (1964); R. A. Moss, F. C. Shulman und E. Emery, ebenda **90**, 2731 (1968).



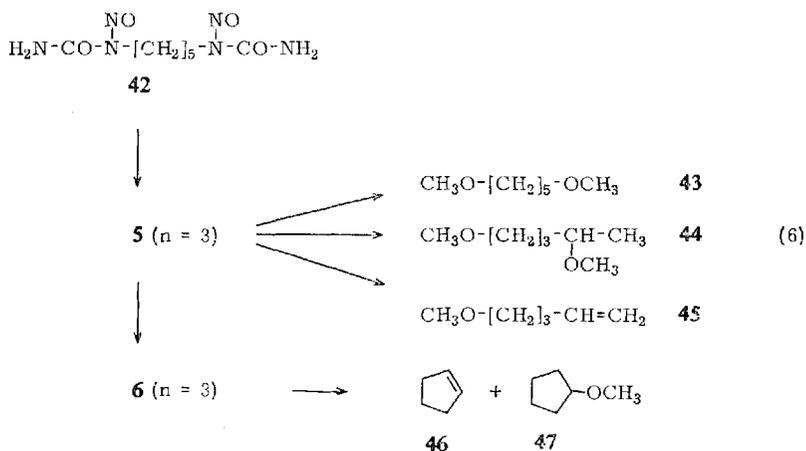
Tab. 3 zeigt, daß die relative Ausbeute von 36 und 39 mit zunehmender Alkali-konzentration nicht ansteigt, sondern (wie in Tab. 4) leicht abnimmt. Das Verhältnis (36 + 39)/(40 + 41) in Tab. 3 und 4 stimmt innerhalb der Fehlergrenze überein (Mittelwert in Tab. 3 = 0.6; in Tab. 4 = 0.7). Damit ergeben sich bei der alkalischen Spaltung von 27 keine Hinweise auf eine Cyclisierung des 4-Diazo-butyldiazonium-Ions (29).

Tab. 4. Produkte der alkalischen Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-[buten-(3-yl)]-harnstoff in Methanol⁹⁾

Base	Gesamt- ausb. (%)	Produktverteilung (%)				
		34	36	39	40	41
NaHCO ₃	88	79.4	5.2	3.2	10.1	2.1
Na ₂ CO ₃	80	80.8	4.3	3.3	9.8	1.8
0.5 <i>n</i> NaOCH ₃	100	83.9	3.9	3.4	7.2	1.6
1.0 <i>n</i> NaOCH ₃	81	86.6	3.1	2.6	6.3	1.4
1.5 <i>n</i> NaOCH ₃	93	87.7	3.0	2.7	5.5	1.1

3. Alkalische Spaltung von *N,N'*-Pentamethylen-bis-[*N*-nitroso-harnstoff] (42)

Gl. (2) ist auf die Umsetzungen von **42** anwendbar. Als Produkte eines stufenweisen Zerfalls des Bis-diazonium-Ions (**5**, *n* = 3) fanden wir 1,5-Dimethoxy-pentan (**43**), 1,4-Dimethoxy-pentan (**44**) (Substitution nach 1,2-Wasserstoffverschiebung) und 1-Methoxy-penten-(4) (**45**). Aus einem Ringschluß des 5-Diazo-pentyl-diazonium-Ions (**6**, *n* = 3) resultieren Cyclopenten (**46**) und Methoxycyclopentan (**47**) in bescheidener Ausbeute (Tab. 5). Im Gegensatz zu **27** ist jedoch bei der alkalischen Spaltung von **42** eine Beteiligung der Diazomethylgruppe deutlich nachweisbar.

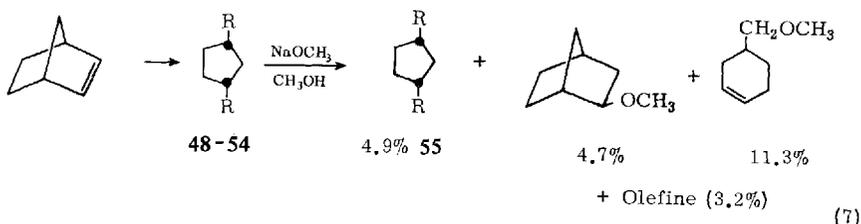
Tab. 5. Produkte der alkalischen Spaltung von **42** in Methanol

Base	Gesamt- ausb. (%)	Produktverteilung (%)				
		43	44	45	46	47
NaHCO ₃	52	62.1	11.1	26.5	0.4	—
Na ₂ CO ₃	53	62.4	11.3	25.6	0.8	—
0.2 <i>n</i> NaOCH ₃	56	58.2	11.2	22.3	3.2	2.1
0.5 <i>n</i> NaOCH ₃	71	60.8	10.3	24.2	2.6	2.1
1.0 <i>n</i> NaOCH ₃	59	49.4	10.6	35.6	2.5	1.9

Durch Kontrollversuche wurde ausgeschlossen, daß **46** und **47** unter Beteiligung der Doppelbindung aus dem Penten-(4)-yl-diazonium-Ion entstehen. Die alkalische Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-[penten-(4-yl)]-harnstoff gab kein **46** und **47**.

4. Alkalische Spaltung von 1.3-Bis-[N-nitroso-ureidomethyl]-cyclopentan (54)

54 wurde aus Norbornen über die Zwischenstufen 48–53 dargestellt. Mit der Umsetzung von 54 sollte eine günstige sterische Situation für die Wechselwirkung zwischen Diazonium-Ion und Diazomethylgruppe angeboten werden. Es zeigte sich jedoch, daß dieses in α -Stellung zur Diazomethylgruppe verzweigte System mindestens 30 Produkte liefert, die nur zum Teil identifiziert werden konnten. Ursache dieser Komplikationen dürfte die erleichterte Wasserstoff- und Alkylwanderung sein. In Gl. (7) sind daher nur die Absolut-Ausbeuten weniger Reaktionsprodukte angegeben. Unter den dort erwähnten Olefinen konnten wir 1.3-Dimethylen-cyclopentan, 1-Methylen-cyclohexen-(3), 1-Methyl-cyclohexadien-(1.3), Bicyclo[4.1.0]hepten-(2) und Bicyclo[4.1.0]hepten-(3) nachweisen.



R	R
48 CO ₂ H	53 CH ₂ -NH-CONH ₂
49 CH ₂ OH	54 CH ₂ -N-CONH ₂
50 CH ₂ OT s	NO
51 CH ₂ N ₃	55 CH ₂ OCH ₃
52 CH ₂ NH ₂	

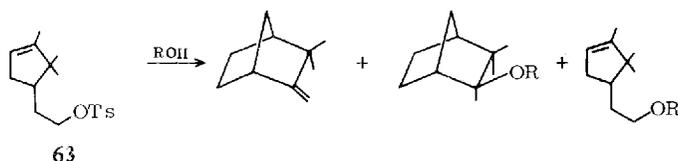
Das Verhältnis von Ringschluß zu direkter Substitution (Methylnorbornyläther/55) ist bei 54 wesentlich größer als bei 42; hierin kann man einen Effekt der „starren“ räumlichen Anordnung des *cis*-Cyclopentanderivates 54 sehen. Insgesamt ist aber wegen der vermehrten Umlagerungen die Ausbeute an Cyclisierungsprodukten aus 54 nicht größer als aus 42; sie erlaubt keine eindeutigen Schlußfolgerungen.

Da *exo*- und *endo*-Methylnorbornyläther gaschromatographisch nicht getrennt werden konnten, wurde eine Umsetzung von 54 in 0.2*n* NaOC₂H₅/HOC₂H₅ durchgeführt. Von den gut trennbaren Äthylnorbornyläthern fanden wir nur das *exo*-Isomere.

5. Alkalische Spaltung von N.N'-Hexamethylen-bis-[N-nitroso-harnstoff] (56)

Aus 56 erhielten wir keine Produkte, die auf einen Ringschluß des 6-Diazo-hexyldiazonium-Ions (6, n = 4) zurückgehen. Zwar fanden wir bei der Umsetzung von 56 in 1.0*n* NaOCH₃ 5% Cyclohexen; da jedoch kein Methoxycyclohexan entstand, ist ein Carbonium-Ion als Zwischenstufe unwahrscheinlich. Schon früher hatte man bei der Zersetzung von 1.6-Bis-diazo-hexan in Äther Cyclohexen erhalten¹¹⁾. Gl. (8) und Tab. 6 fassen die durch Substitution und Eliminierung (zum Teil unter Wasserstoffverschiebung) aus 56 entstandenen Produkte zusammen.

¹¹⁾ T. Lieser und G. Beck, Chem. Ber. 83, 137 (1950).



Unsere Versuche zum Ringschluß von ω -Dialkoxy-alkyldiazonium-Ionen (**6**) sind notwendig an ein stark alkalisches und nucleophiles Medium gebunden. Berücksichtigt man diesen Umstand, so erscheinen Diazomethylgruppe und C=C-Bindung in ihrer Nachbargruppen-Wirkung vergleichbar.

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

Beschreibung der Versuche

1. Alkalische Spaltung von *N,N'*-Trimethylen-bis-[*N*-nitroso-harnstoff] (**11**)

In 10 ccm Natriummethanolat-Lösung^{*)} (bzw. eine Suspension von 1.0 g Natriumhydrogencarbonat oder Natriumcarbonat in 10 ccm Methanol) wurde unter Rühren und Luftausschluß bei 20° (Wasserbad) 1 mMol **11**¹¹⁾ langsam eingetragen (Feststoff-Dosiervorrichtung). Die entstehenden Gase wurden in einer angeschlossenen Gasbürette gesammelt. Zur Bestimmung des Allens wurde nach beendeter Reaktion mit Stickstoff durchgespült und das Stickstoff/Allen-Gemisch mit einer bekannten Menge Butadien als Standard versetzt. Gaschromatographische Analyse: Fraktometer F7 (Perkin-Elmer), 4 m-Säule mit Tetraäthylenglykoldimethyläther (TGL, 22% auf Chromosorb P), 20°, 74 ccm Wasserstoff/Min. Retentionszeiten: Allen 10.0; Butadien 17.1 Min. Allen wurde durch Vergleich seiner Retentionszeit und seines IR-Spektrums mit einer authentischen Probe identifiziert.

Zur Methanol-Lösung wurden bekannte Mengen Diäthyläther und 1.2-Dimethoxy-äthan als Standards gegeben. Einen aliquoten Teil behandelte man mit Kohlendioxid zum Ausfällen des Methanolats und analysierte die überstehende Lösung direkt gaschromatographisch. Hier wurden die Dimethoxypropane **17**, **21** und **22** erfaßt und auf 1.2-Dimethoxy-äthan als Standard bezogen, während **18** und **26** von der Methanol-Bande überdeckt waren. Ein weiterer aliquoter Teil wurde mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit 1.5 ccm *n*-Pentan ausgeschüttelt. Durch Gaschromatographie des Pentan-Auszugs werden **18** und **26** erfaßt und auf Diäthyläther als Standard bezogen; die leicht wasserlöslichen Dimethoxypropane gehen teilweise verloren. Gaschromatographische Bedingungen: Fraktometer F7, 8 m-Säule mit 22% TGL auf Chromosorb P, 70°, 97 ccm Wasserstoff/Min. Retentionszeiten: Diäthyläther (Standard) 7.4; **18** 10.4; **26**¹⁵⁾ 11.5; **22**¹⁶⁾ 33.3; 1.2-Dimethoxy-äthan (Standard) 38.7; **21**¹⁷⁾ 45.0; **17**¹⁸⁾ 63.2 Min. (Resultate in Tab. 1).

N-Nitroso-*N*-[3-methoxy-propyl]-harnstoff¹⁹⁾ wurde analog umgesetzt und aufgearbeitet (Tab. 2).

*) Die in Tab. 1–6 angegebenen Methanolat-Konzentrationen sind Endkonzentrationen. Die vorgelegten Lösungen enthielten pro mMol Bis-nitrosoharnstoff zusätzlich 2 mMol Natriummethanolat, die während der Umsetzung verbraucht werden^{3b)}.

15) 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).

16) S. B. Newbury und M. W. Barnum, Amer. chem. J. **12**, 519 (1890).

17) J. L. Down, J. Lewis, B. Moore und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3767.

18) W. Baker und F. B. Field, J. chem. Soc. [London] **1932**, 86.

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

2. Alkalische Spaltung von *N,N'*-Tetramethylen-bis-[*N*-nitroso-harnstoff] (27)

Die Umsetzungen mit **27**¹¹⁾ folgten der Vorschrift für **11**. Vor der Aufarbeitung wurden Diisopropyläther und Dioxan als Standards zugegeben. Gaschromatographische Analyse: Fraktometer F7, 6 m-Säule O (Siliconöl), 60°, 95 ccm/Min. Wasserstoff. Retentionszeiten: **40**²⁰⁾ 14.0; Diisopropyläther (Standard) 16.0; **34**²¹⁾ 21.5; **41**²²⁾ 29.6; **36**⁹⁾ 32.0; **39**²¹⁾ 34.6 Min. 6 m-Säule O, 110°, 65 ccm/Min. Wasserstoff. Retentionszeiten: Dioxan (Standard) 13.9; **37**²³⁾ 20.1; **33**²⁴⁾ 29.4 Min. (Resultate in Tab. 3).

3. Alkalische Spaltung von *N,N'*-Pentamethylen-bis-[*N*-nitroso-harnstoff] (42)

Die Umsetzungen mit **42**¹¹⁾ folgten der Vorschrift für **11**; Methoxycyclohexan und 1.4-Dimethoxy-butan dienten als Standard. Gaschromatographische Analyse: Fraktometer F7, 6 m-Säule O (Siliconöl), 100°, 100 ccm/Min. Wasserstoff. Retentionszeiten: **46** 5.4; **45** (dargestellt analog **34**²¹⁾), Sdp. 95°, n_D^{20} 1.4040) 13.5; **47**¹⁵⁾ 20.7; Methoxycyclohexan (Standard) 41.4; **44**²⁵⁾ 53.7; **43**²⁴⁾ 76.0 Min.

4. Alkalische Spaltung von 1.3-Bis-[*N*-nitroso-ureidomethyl]-cyclopentan (54)

Darstellung von **54**

87.6 g (0.2 Mol) *cis*-1.3-Bis-[*p*-toluolsulfonyloxymethyl]-cyclopentan (**50**)²⁶⁾, 97 g (1.5 Mol) Natriumazid, 600 ccm Aceton und 80 ccm Wasser wurden 3 Tage unter Rühren und Rückfluß erhitzt, anschließend mit 2 l Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. abgedampft. Destillation des Rückstandes ergab 24 g (66%) *cis*-1.3-Bis-azidomethyl-cyclopentan (**51**), Sdp._{0.01} 63°, n_D^{20} 1.4995.

Zu 14 g (0.35 Mol) *LiAlH*₄ in 150 ccm Äther wurden 15 g (0.09 Mol) **51** in 100 ccm Äther getropft, 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit nassem Äther und wenig Wasser zersetzt, abgesaugt und der Rückstand dreimal mit Äther ausgezogen. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die vereinigten Ätherlösungen fiel das sehr hygroskopische *Hydrochlorid des Amins* **52** aus. Es wurde in 100 ccm Wasser aufgenommen, mit Natronlauge auf pH 8 gebracht und mit 28 g (0.35 Mol) Kaliumcyanat 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Der über Nacht im Kühlschrank ausfallende *Harnstoff* **53** (10 g = 59%) wurde aus Wasser umkristallisiert, Schmp. 198–200°.

$C_9H_{18}N_4O_2$ (214.3) Ber. C 50.45 H 8.47 N 26.15 Gef. C 50.11 H 8.45 N 25.38

2.1 g (10 mMol) **53** in 25 ccm 15proz. Schwefelsäure wurden bei –10° unter Rühren mit 6.9 g (0.1 Mol) Natriumnitrit in 10 ccm Wasser nitrosiert. Nach 5 Min. wurde der *Nitroso-harnstoff* **54** abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. 123–124° (Zers.), Ausb. 1.1 g (41%).

$C_9H_{16}N_6O_4$ (272.3) Ber. C 39.70 H 5.92 N 30.87 Gef. C 40.65 H 6.20 N 30.21

Alkalische Spaltung von **54**

Die Umsetzung von **54** mit 0.2*n* NaOCH₃ bzw. 0.2*n* NaOC₂H₅ folgte der Vorschrift für **11**. Gaschromatographische Analyse: Fraktometer F6, 100 m Kapillarsäule 7 G 3 (Polypropylen-

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

21) W. Kirmse und M. Kapps, Chem. Ber. **101**, 994 (1968).

22) W. Kirmse und M. Buschhoff, Chem. Ber. **100**, 1491 (1967).

23) O. C. Dermer und J. J. Hawkins, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4595 (1952).

24) E. Müller, M. Bauer und W. Rundel, Z. Naturforsch. **14b**, 209 (1959).

25) T. A. Zyryanova und A. A. Petrov, J. allg. Chem. (russ.) **26**, 1593 (1956) (dargestellt analog **34**).

26) S. F. Birch und R. A. Dean, J. chem. Soc. [London] **1953**, 2477.

glykol), 50°, 400 cm/Min. Stickstoff, Strömungsteilung 1 : 120. Retentionszeiten: Norbornen (Standard) 20.2; 1,3-Dimethylen-cyclopentan (zum Vergleich dargestellt durch Pyrolyse des 49-Diacetats) 22.2; unbekanntes Olefin (wird zu n-Heptan hydriert) 24.7; 1-Methylen-cyclohexen-(3)²⁷⁾ 25.7; 1-Methyl-cyclohexadien-(1.3)²⁷⁾ 26.8; Bicyclo[4.1.0]hepten-(3)²⁸⁾ 31.4; Bicyclo[4.1.0]hepten-(2)²⁹⁾ 33.1 Min.

60°, sonst gleiche Bedingungen: 2-Methoxy-norbornan³⁰⁾ 54.8; 1-Methoxymethyl-cyclohexen-(3)³¹⁾ 70.4; *endo*-2-Äthoxy-norbornan³⁰⁾ 100.4; *exo*-2-Äthoxy-norbornan³⁰⁾ 102.0. **55** wurde nur bei Anwendung eines Temperaturprogramms eluiert. Alle hier erwähnten Produkte wurden durch Zumischen authent. Proben identifiziert. **55** erhielten wir aus **49** analog zur Darstellung von **34**²¹⁾, Sdp._{0.8} 45°, n_D^{20} 1.4373.

$C_9H_{18}O_2$ (158.2) Ber. C 68.31 H 11.47 Gef. C 68.52 H 11.48

5. Alkalische Spaltung von *N,N'*-Hexamethylen-bis-[*N*-nitroso-harnstoff] (**56**)

Die Umsetzungen mit **56**¹¹⁾ folgten der Vorschrift für **11**; **36** und **43** dienten als Standards. Gaschromatographische Analyse: Fraktometer F7, 6 m-Säule O (Siliconöl), 120°, 100 cm/Min. Wasserstoff. Retentionszeiten: **57**³²⁾ 4.8; Cyclohexen 9.4; **60** (identifiziert durch katalyt. Hydrierung zu 2-Methoxy-hexan) 14.7; **58**³³⁾ 19.8; **59** (identifiziert durch katalyt. Hydrierung zu 1-Methoxy-hexan) 21.5; Methoxycyclohexan (kein Reaktionsprodukt!) 24.8 Min.

150°, sonst gleiche Bedingungen: **43** (Standard) 22.2; **62** (dargestellt aus Hexandiol-(1.5)³⁴⁾ analog **34**²¹⁾) 30.3; **61**²⁴⁾ 37.9 Min.

²⁷⁾ M. Rey, R. Begrich, W. Kirmse und A. S. Dreiding, Helv. chim. Acta **51**, 1001 (1968).

²⁸⁾ H. E. Simmons, R. P. Blanchard und R. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1354 (1964).

²⁹⁾ W. R. Roth, Liebigs Ann. Chem. **671**, 21 (1964).

³⁰⁾ W. Kirmse und R. Siegfried, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6564 (1968); R. Siegfried, Dissertat., Univ. Marburg 1969.

³¹⁾ L. N. Owen und P. A. Robins, J. chem. Soc. [London] **1949**, 326.

³²⁾ A. Turk und H. Chanan, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, S. 121, J. Wiley, New York 1955.

³³⁾ R. Pummerer und M. Schönamsgruber, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1834 (1939).

³⁴⁾ R. M. Hill und H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1033 (1938).