

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)

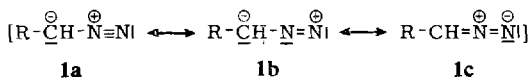
ω -Diazo-alkyldiazonium-Ionen, $N_2\text{---CH---[CH}_2\text{]}_n\text{---CH}_2\text{---N}^{\oplus}\equiv\text{N}$ (**6**), wurden im Gleichgewicht mit 1, ω -Bis-diazo-alkanen (**7**) und 1, ω -Alkan-bis-diazonium-Ionen (**5**) in alkalischem Methanol erzeugt. Wir untersuchten den Ringschluß von **6** 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⁾

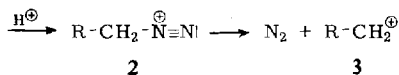
Diazomethyl as a Neighboring Group

ω -Diazoalkyldiazonium ions, $N_2\text{---CH---[CH}_2\text{]}_n\text{---CH}_2\text{---N}^{\oplus}\equiv\text{N}$ (**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)



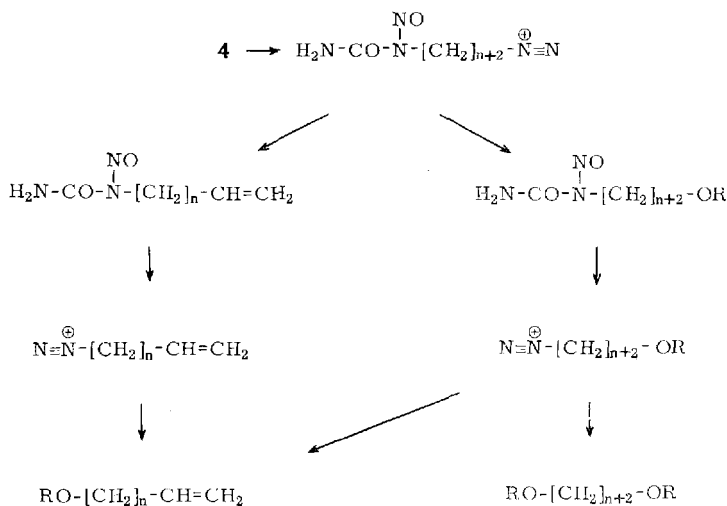
¹⁾ VI. Mittel.: W. Kirmse und G. Eigenwillig, Chem. Ber. 103, 27 (1970).

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.

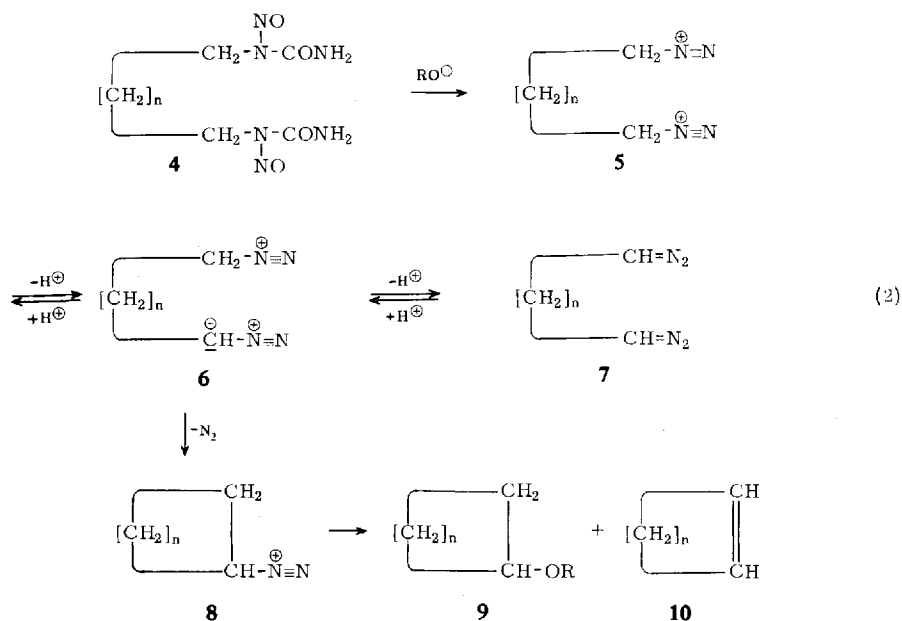
Wie läßt sich gleichzeitig mit einer Diazogruppe ein Diazonium-Ion bzw. Carbonium-Ion in einem Molekül erzeugen? Hierzu bietet sich die stufenweise Protonierung von Bis-diazoalkanen (7) an, die ihrerseits durch Alkalisplaltung von Bis-nitrosoharnstoff-Derivaten (4) gebildet werden können. Wir haben früher 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).

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.

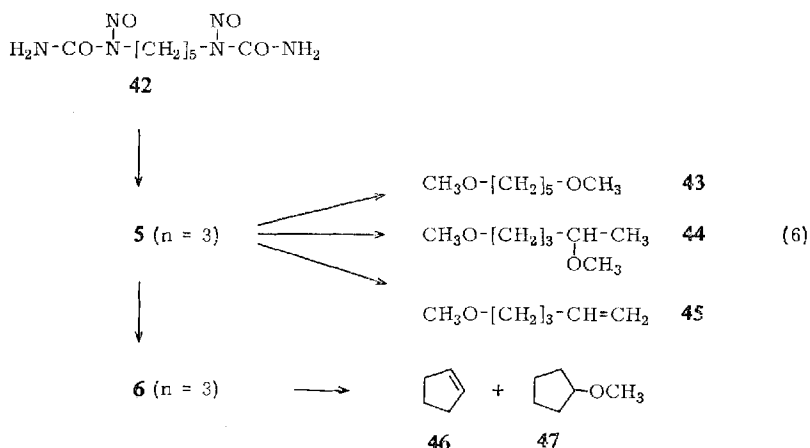
¹⁰⁾ K. L. Servis und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3773 (1964); R. A. Moss, F. C. Shulman und E. Emery, ebenda **90**, 2731 (1968).

Tab. 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.

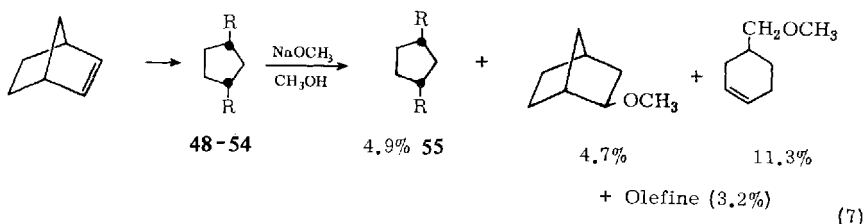
Tab. 5. Produkte der alkalischen Spaltung von **42** in Methanol

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	

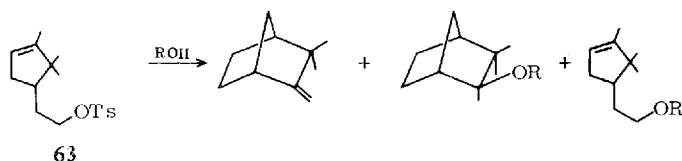
Das Verhältnis von Ringschluß zu direkter Substitution (Methylnorbornyläther/55) ist bei 54 wesentlich größer als bei 42; hierin kann man einen Effekt der „starren“ räumlichen Anordnung des *cis*-Cyclopentanderivates 54 sehen. Insgesamt ist aber wegen der vermehrten Umlagerungen die Ausbeute an Cyclisierungsprodukten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

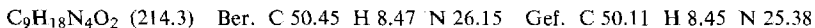
Die Umsetzungen mit **42**¹¹⁾ folgten der Vorschrift für **11**; Methoxycyclohexan und 1.4-Dimethoxy-butan dienten als Standard. Gaschromatographische Analyse: Fraktometer F7, 6 m-Säule O (Siliconöl), 100°, 100 ccm/Min. Wasserstoff. Retentionszeiten: **46** 5.4; **45** (dargestellt analog **34**²¹⁾), 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)

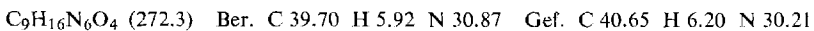
Darstellung von **54**

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°.



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 Nitrosoharnstoff **54** abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. 123–124° (Zers.), Ausb. 1.1 g (41%).



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).