

Wolfgang Kirmse und Hansjörg Urbach

Desaminierungsreaktionen, XI¹⁾

Methylallyldiazonium-Ionen und Methylallylkationen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)²⁾

(Eingegangen am 14. Oktober 1971)

1-Methyl-allylkationen (6), erzeugt durch Ringöffnung von *trans*-2-Methyl-cyclopropyldiazonium-Ionen (2), reagierten mit Methanol/Methylat zu 1-Methoxy-buten-(2) (8, 10) und 3-Methoxy-buten-(1) (9) im Verhältnis 0.60 : 1, unabhängig von der Methylat-Konzentration. 1-Methyl-allyldiazonium-Ionen (14) lieferten die gleichen Produkte im Verhältnis 0.41 bis 0.49 : 1, 3-Methyl-allyldiazonium-Ionen (13) im Verhältnis 1.88–2.90 : 1. Die Abhängigkeit von der Methylat-Konzentration macht eine S_N2-Substitution bei 13 wahrscheinlich; die Unterschiede zwischen 2 und 14 sind hiermit jedoch nicht zu erklären. Aus dem Buten-(3)-yldiazonium-Ion (18) entstanden neben Butenyl-, Cyclobutyl- und Cyclopropylmethylderivaten 8 und 9 im Verhältnis 0.2 : 1. Hier könnte eine H-verbrückte Zwischenstufe der Wasserstoffverschiebung für das Produktverhältnis verantwortlich sein.

Deamination Reactions, XI¹⁾

Methylallyldiazonium Ions and Methylallyl Cations

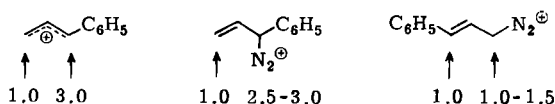
1-Methylallyl cations (6), generated by cleavage of *trans*-2-methyl-cyclopropyldiazonium ions (2), reacted with methanol/methoxide to produce 1-methoxy-2-butene (8, 10) and 3-methoxy-1-butene (9) in the ratio of 0.60 : 1, independent of the methoxide concentration. 1-Methylallyldiazonium ions (14) and 3-methylallyldiazonium ions (13) afforded the same products in the ratios of 0.41–0.49 : 1 and 1.88–2.90, respectively. The methoxide-dependent product ratio suggests participation of a S_N2 mechanism in the case of 13. The deviations between 2 and 14, however, cannot be explained in the same way. 3-Butenyldiazonium ion (18) yielded 8 and 9 in the ratio of 0.2 : 1 in addition to butenyl, cyclobutyl and cyclopropylcarbinyl derivatives. In this case, the product ratio may be due to the intervention of a hydrogen-bridged intermediate in the 1.2-hydride shift.

Am Anfang der X. Mitteilung¹⁾ haben wir die Problematik der nucleophilen Substitution an Allyldiazonium-Ionen dargestellt. Die dort mitgeteilten Versuche mit dem Phenylallyl-System ergaben: 1) Das 1-Phenyl-allylkation, erzeugt durch Ringöffnung von 2-Phenyl-cyclopropyldiazonium-Ionen, wird durch Methanol/Methylat in der 1-Stellung etwa dreimal häufiger als in der 3-Stellung angegriffen. Das Produktverhältnis ist von der Methylat-Konzentration unabhängig. 2) Ähnliche Resultate liefert das 1-Phenyl-allyldiazonium-Ion, dessen Reaktionen daher weitgehend über das Phenylallylkation als Zwischenstufe verlaufen dürften. 3) Das

¹⁾ X. Mittel.: W. Kirmse und H. Schütte, Chem. Ber. 105, 824 (1972), vorstehend.

²⁾ Neue Anschrift: Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, 463 Bochum-Querenburg.

3-Phenyl-allyldiazonium-Ion zeigt bevorzugte Substitution in 1-Stellung, die mit wachsender Methylat-Konzentration zunimmt. Hier ist die Beteiligung einer direkten Substitution wahrscheinlich.



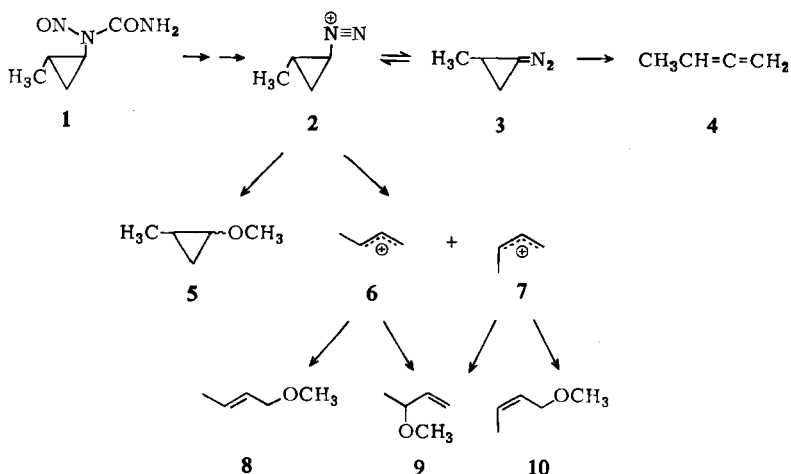
Relative Geschwindigkeiten der Reaktion mit Methanol/Methylat

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über analoge Versuche mit dem Methylallyl-System, um den Geltungsbereich der oben erwähnten Regeln abzustecken und den Mechanismus der direkten Substitution aufzuklären.

Alkalische Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-[*trans*-2-methyl-cyclopropyl]-harnstoff (1)

Die Umsetzung von **1** in Methanol/Methylat lieferte gemäß Schema 1 Butadien-(1,2) (**4**), *trans*- und *cis*-2-Methoxy-1-methyl-cyclopropan (**5**), *trans*- und *cis*-1-Methoxy-buten-(2) (**8**, **10**) und 3-Methoxy-buten-(1) (**9**). Butadien-(1,2) wurde qualitativ (Retentionszeit, IR-Spektrum) nachgewiesen, wegen seines niedrigen Siedepunktes jedoch nicht quantitativ erfaßt. Mit wachsender Methylat-Konzentration nimmt die Bildung von **4** zu (das Gleichgewicht zwischen **2** und **3** wird zugunsten von **3**

Schema 1



verschoben) und die Ausbeute an Substitutionsprodukten dementsprechend ab (Tab. 1). **5** tritt ebenfalls erst bei höherer Methylatkonzentration auf. Unsere Versuche geben keinen Aufschluß darüber, ob **5**, **6** und **7** direkt aus dem 2-Methylcyclopropyldiazonium-Ion (**2**) oder über ein 2-Methylcyclopropylkation als Zwischenstufe gebildet werden. *cis*-**5** und **7** können aus **2** nicht in einem Synchron-Prozeß entstehen, jedoch ist eine vorgelagerte basenkatalysierte Umlagerung von **2** zum *cis*-2-Methylcyclopropyldiazonium-Ion nicht ausgeschlossen.

Das wesentliche Ergebnis der Tab. 1 ist das konstante und von der Methylat-Konzentration unabhängige Verhältnis $8 + 10/9 = 0.60$ (vgl. Abbild.). Der bevorzugte Angriff von Methylat/Methanol am methyl-substituierten C-Atom von **6** ist qualitativ als Folge der unsymmetrischen Ladungsverteilung zu verstehen. Die Wirkung der Methylgruppe (+ I-Effekt) ist schwächer als die einer Phenylgruppe (+ M-Effekt) ¹⁾.

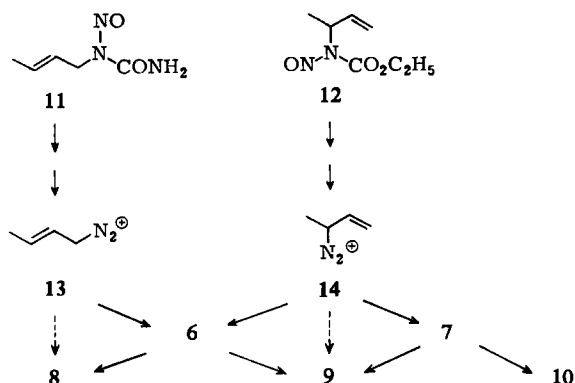
Tab. 1. Umsetzungen von **1** in Methanol, 22°

Base	Produktverteilung (%)					Gesamt-Ausb. (%)
	<i>trans</i> -5	<i>cis</i> -5	8	9	10	
NaHCO ₃	Spuren		36.4	62.5	1.1	90
Na ₂ CO ₃	Spuren		36.8	61.9	1.3	78
0.5 <i>n</i> NaOCH ₃	47.8	13.2	14.6	24.4	Spur	10
1.0 <i>n</i> NaOCH ₃	42.3	9.6	18.3	29.8	Spur	10
1.5 <i>n</i> NaOCH ₃	36.6	8.9	20.5	34.0	Spur	11

Alkalische Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-[*trans*-3-methyl-allyl]-harnstoff (**11**) und *N*-Nitroso-*N*-[1-methyl-allyl]-urethan (**12**)

Die Nitrosoverbindungen **11** und **12** dienen zur Erzeugung von *trans*-3-Methylallyldiazonium-Ionen (**13**) und 1-Methyl-allyldiazonium-Ionen (**14**) in Methanol. Während aus **13** nur das *trans*-1-Methyl-allylkation (**6**) hervorgehen kann, entsteht aus **14** neben **6** in geringer Menge auch das *cis*-1-Methyl-allylkation (**7**). **6** und **7** wandeln sich in nucleophilen Lösungsmitteln nicht ineinander um³⁾. Ein Vergleich der relativen Mengen an **8**–**10** mit der aus **1** erhaltenen Produktverteilung sollte zeigen, ob bei **13** und **14** eine direkte Substitution auftritt (gestrichelte Pfeile in Schema 2). Auch bei **11** und **12** nahmen die Gesamtausbeuten mit steigender Basenkonzentration ab, da durch Deprotonierung von **13** und **14** gebildete Diazoalkene zu Pyrazolen cyclisieren⁴⁾.

Schema 2



Die bevorzugte Bildung von **8** aus **11** weist auf eine direkte Substitution hin; das mit wachsender Methylat-Konzentration zunehmende Verhältnis **8/9** macht einen

³⁾ W. G. Young, S. H. Sharman und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1376 (1960).

⁴⁾ H. Hart und J. L. Brewbaker, J. Amer. chem. Soc. **91**, 706, 711, 716 (1969).

S_N2 -Mechanismus wahrscheinlich (Tab. 2 und Abbild.). Schwieriger sind die Ergebnisse mit **12** zu interpretieren. Wir erhielten aus **12** relativ mehr **9** als aus **1** — dies spricht für eine direkte Substitution. Jedoch nahm das Verhältnis **8/9** mit steigender Methylat-Konzentration nicht ab, sondern leicht zu (Tab. 3 und Abbild.). Ein S_N2 -Mechanismus ist daher als alleinige Ursache der direkten Substitution auszuschließen. Die Verhältnisse erinnern an das strukturell verwandte 1-Phenyl-äthyl-diazonium-Ion, bei dem in Methanol/Methylat ca. 20% Netto-Inversion beobachtet wurden⁵⁾. Das Ausmaß der Inversion war ebenfalls von der Methylat-Konzentration unabhängig und entspricht der „direkten Substitution“ bei **14**. In beiden Fällen bietet sich ein orientiertes Ionenpaar als Erklärungsmöglichkeit an (die auch das Fehlen dieses Effektes beim stabileren 1-Phenyl-allylkation verständlich macht).

Eine andere Deutung ist jedoch ebenfalls denkbar: Betrachtet man den Anstieg im Produktverhältnis **8/9** mit wachsender Methylat-Konzentration als real (er liegt nur wenig außerhalb der Fehlergrenze), so wäre dies durch eine S_N2' -Substitution zu erklären. Bei einer Konkurrenz von S_N1 , S_N2 und S_N2' könnte im Falle von **14** der S_N1 -Anteil mit wachsender Methylat-Konzentration zurückgehen und trotzdem das Verhältnis **8/9** konstant bleiben, da S_N2 und S_N2' zunehmen. Das Verhalten des tert.-Butylallyl-Systems⁶⁾ liefert hierzu weitere Informationen.

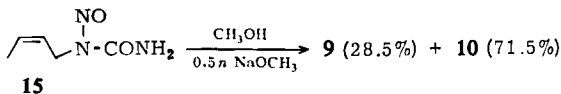
Tab. 2. Umsetzungen von **11** in Methanol, 22°

Base	Produktverteilung (%)		Gesamt-Ausb. (%)
	8	9	
NaHCO ₃	65.3	34.7	99
Na ₂ CO ₃	68.4	31.6	83
0.5 n NaOCH ₃	73.0	27.0	77
1.0 n NaOCH ₃	73.7	26.3	75
1.5 n NaOCH ₃	74.3	25.7	70

Tab. 3. Umsetzungen von **12** in Methanol, 22°

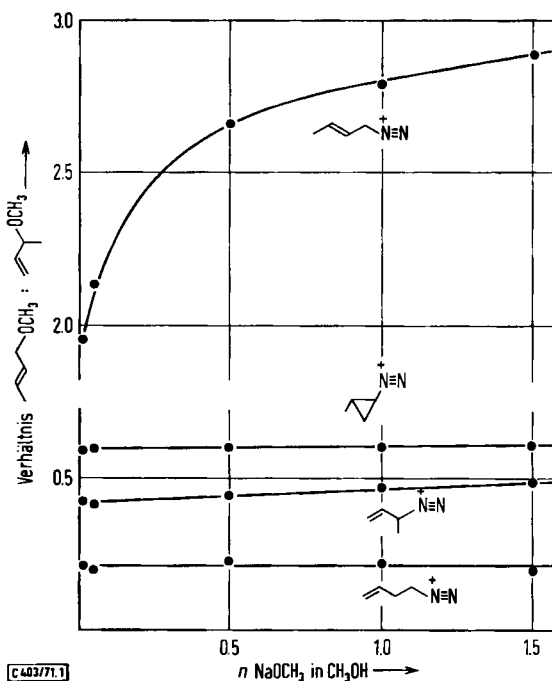
Base	Produktverteilung (%)			Gesamt-Ausb. (%)
	8	9	10	
NaHCO ₃	24.8	70.6	4.6	62
Na ₂ CO ₃	24.8	71.0	4.2	58
0.5 n NaOCH ₃	25.6	70.4	4.0	58
1.0 n NaOCH ₃	27.5	67.8	4.7	55
1.5 n NaOCH ₃	27.4	67.3	5.3	53

Das *cis*-1-Methyl-allylkation (**7**) ist an den Reaktionen von **14** stärker beteiligt als an denen von **1**. Kann dieser Umstand die abweichende Produktverteilung erklären (d. h., wird **7** von Methanol/Methylat in 1- und 3-Stellung in einem anderen Verhältnis angegriffen als **6**)? Orientierende Versuche mit *N*-Nitroso-*N*-[*cis*-3-methyl-allyl]-harnstoff (**15**) ließen keinen derartigen Effekt erkennen.



⁵⁾ W. Kirmse und H. Arold, Chem. Ber. **103**, 3722 (1970); R. A. Moss und M. J. Landon, J. Amer. chem. Soc. **92**, 5755 (1970).

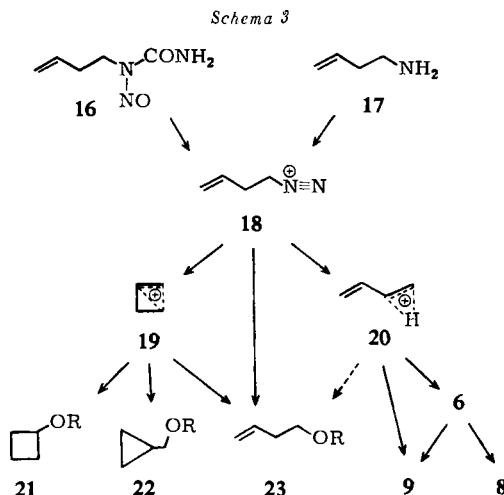
⁶⁾ W. Kirmse und H. Urbach, Chem. Ber. **105**, 840 (1972), nachstehend.



Abbild. Produktverhältnis 8/9 in Abhängigkeit von der Methylat-Konzentration

Alkalische Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-[buten-(3)-yl]-harnstoff (16)

Während die Formolyse von Buten-(3)-yl-tosylat nur Cyclobutyl-, Cyclopropylmethyl- und Butenylderivate liefert, tritt bei der Desaminierung von 1-Amino-buten-(3) auch eine Wasserstoffverschiebung auf, die zu Methylallylderivaten führt⁷⁾



⁷⁾ K. L. Servis und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 86, 3773 (1964).

(Schema 3). Diese Bildungsweise des Methylallylkations unterscheidet sich grundsätzlich von den bisher besprochenen Reaktionen; wir haben das Verhalten der so erzeugten Spezies in Methanol/Methylat untersucht (Tab. 4).

Hauptprodukt der Umsetzung von **16** mit Methanol/Methylat war **23** ($R = CH_3$). Die vermehrte Bildung von **23** gegenüber der Desaminierung in Wasser und die weitere Zunahme mit wachsender Methylat-Konzentration zeigen, daß **23** nur zu einem geringen Teil aus dem Bicyclobutonium-Ion **19**, vorwiegend aber durch direkte (S_N2) Substitution aus dem Buten-(3)-yl-diazonium-Ion (**18**) hervorgeht.

Tab. 4. Alkalische Spaltung von **16** in Methanol und Desaminierung von **17** in Wasser

Versuchsbedingungen	Produktverteilung (%)					Gesamt-Ausb. (%)
	21	22	23	8	9	
16 , CH_3OH , $NaHCO_3$	5.2	3.2	79.4	2.1	10.1	88
16 , CH_3OH , Na_2CO_3	4.3	3.3	80.8	1.8	9.8	80
16 , $0.5n$ $NaOCH_3$	3.9	3.4	83.9	1.6	7.2	100
16 , $1.0n$ $NaOCH_3$	3.1	2.6	86.6	1.4	6.3	81
16 , $1.5n$ $NaOCH_3$	3.0	2.7	87.6	1.1	5.5	93
17 , $NaNO_2$, $HClO_4$ ⁷⁾	12.7	14.9	43.6	7.3	21.5	?

Das Verhältnis **8/9** war mit 0.18–0.22 wesentlich niedriger als das aus **1** erhaltene. Das „freie“ 1-Methyl-allylkation **6** kann daher nicht alleine für die Bildung von **8** und **9** verantwortlich sein. Eine Abhängigkeit des Quotienten **8/9** von der Methylat-Konzentration war nicht festzustellen (Abbild.), jedoch lag der Wert in Methanol/Methylat (0.18–0.22) niedriger als der in Wasser (0.34). Nimmt man an, daß bei der Wasserstoffverschiebung das H-verbrückte Ion **20** als Zwischenstufe auftritt⁸⁾, dann könnte dieses durch Nucleophile unter Bildung von **9** und **23** abgefangen werden. **8** kann dagegen nur dem voll ausgebildeten Methylallylkation **6** entstammen.

In dieser Arbeit wurde eine Reihe von Desaminierungsreaktionen untersucht, die alle „in erster Näherung“ über das Methylallylkation als Zwischenstufe verlaufen, bei denen aber die Produktverhältnisse **8/9** zwischen 0.2 und 2.9 variieren. Nur bei den primären Diazonium-Ionen **13** ließ sich die bevorzugte direkte Substitution durch einen S_N2 -Mechanismus plausibel deuten; in anderen Fällen (**14**, **18**) ist noch keine eindeutige Interpretation möglich.

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

Beschreibung der Versuche

[*trans*-2-Methyl-cyclopropyl]-harnstoff: 5.0 g (0.05 Mol) *trans*-2-Methyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)⁹⁾ in 8.7 ccm Wasser wurden bei 0° mit wenig Aceton in Lösung gebracht, dann 6.4 g (58 mMol) Triäthylamin in 102 ccm Aceton zugefügt und 7.3 g (67 mMol) Chlorameisensäure-äthylester in 26 ccm Aceton langsam zugetropft. Nach 30 Min. Rühren bei 0° wurden 5 g (77 mMol) Natriumazid in 17.5 ccm Wasser zugetropft, eine Stde. bei 0° gerührt und in Eiswasser gegossen. Man schüttelte dreimal mit je 150 ccm Toluol aus, trocknete über

⁸⁾ D. J. Cram und J. Tadanier, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2737 (1959).

⁹⁾ D. E. Applequist und A. H. Peterson, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2375 (1960).

MgSO₄ und tropfte die Toluollösung in einen auf 110° (Ölbad) erhitzten Kolben. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung (Gasbürette) wurden ca. 100 ccm (Sdp. bis 92°) abdestilliert. In den Rückstand wurde unter Eiskühlung 15 Min. lang kräftig, dann weitere 2 Stdn. langsam trockenes Ammoniak eingeleitet. Der ausgefallene [*trans*-2-Methyl-cyclopropyl]-harnstoff wurde abgesaugt, mit wenig Toluol gewaschen und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 2.9 g (51%), Schmp. 106–107°.

C₅H₁₀N₂O (114.2) Ber. C 52.61 H 8.83 N 24.54 Gef. C 52.48 H 8.70 N 24.00

N-Nitroso-*N*-[*trans*-2-methyl-cyclopropyl]-harnstoff (1): Zu 1.5 g (13.2 mMol) [*trans*-2-Methyl-cyclopropyl]-harnstoff in 24 ccm Eisessig/Acetanhydrid (7 : 3) wurden unter Eiskühlung innerhalb von 50 Min. 1.38 g (20 mMol) Natriumnitrit in 4 ccm Wasser getropft, anschließend mit 100 ccm Eiswasser versetzt, unter Kühlung mit Eis/Kochsalz eine Stde. gerührt, abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.70 g (37%), Zers.-P. 92–95° (aus Essigester/Petroläther 1 : 1).

C₅H₉N₃O₂ (127.2) Ber. C 41.95 H 6.34 N 29.36 Gef. C 42.19 H 6.26 N 29.83

Alkalische Spaltung von 1: 286 mg (2 mMol) 1 in 5 ccm Methanol wurden bei 22° zu einer Suspension von 1.0 g (12 mMol) NaHCO₃ oder 0.5 g (5 mMol) Na₂CO₃ in 10 ccm Methanol getropft und 16 Stdn. gerührt. In weiteren Versuchen wurden 2 mMol 1 in 5 ccm Methanol zu 4, 8 und 12 mMol Natriummethylat in 3 ccm Methanol getropft. Nach dem Ende der Reaktion (Gasentwicklung 80–120%) wurde 1 mMol (72 mg) Allylmethyläther als innerer Standard zugesetzt, mit 8 ccm Eiswasser verdünnt und mit 2 ccm *n*-Pentan ausgeschüttelt. Der Pentanauszug wurde mit 2 ccm Eiswasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und gaschromatographisch untersucht: Fraktometer F7 (Perkin-Elmer), 8 m-Säule mit 15% Tetraäthylenglykoldimethyläther auf Chromosorb W, 50°, 114 ccm H₂/Min. Relative Retentionszeiten: *Butadien*-(1.2)¹⁰ 0.42, Allylmethyläther (Standard) 1.00, *3-Methoxy-buten*-(1) (9)¹¹ 1.17, *trans*-2-Methoxy-1-methyl-cyclopropan (*trans*-5) 1.71, *cis*-2-Methoxy-1-methyl-cyclopropan (*cis*-5) 1.86, *trans*-1-Methoxy-buten-(2) (8)¹² 2.73, *cis*-1-Methoxy-buten-(2) (10)¹² 2.97.

2-Methoxy-1-methyl-cyclopropan (5): Ein Gemisch von *cis*- und *trans*-1-Methoxy-propen-(1) wurde durch präparative Gaschromatographie (Säule 2 × 200 cm, 20% Dinonylphthalat auf Kieselgur, 20°, 0.5 atü Helium) in die Komponenten getrennt¹². Diazomethan (dargestellt aus 10.3 g Nitrosomethylharnstoff, 100 ccm 40proz. Kalilauge und 150 ccm Dekalin) wurde aus einer Dekalin-Lösung mit einem langsamen Stickstoffstrom in eine gut gerührte, auf 0° gekühlte Suspension von 0.5 g Kupfer(I)-chlorid in 5 g *trans*-1-Methoxy-propen geleitet (18 Stdn.). Aus dem so erhaltenen Gemisch von *trans*-5 und *trans*-1-Methoxy-propen wurde *trans*-5 durch präparative Gaschromatographie (Säule 2 × 200 cm, 15% Siliconfett auf Sterchamol, 40°, 0.5 atü Helium) abgetrennt. (Mikro) Sdp.₇₆₀ 65°.

NMR (60 MHz, gegen TMS als äußeren Standard): –0.14 bis 0.16 (m, 1H); 0.3–0.96 (m, 2H); 0.83 (d, *J* = 2.5 Hz, 3H); 2.52–2.76 (m, 1H); 3.08 (s, 3H) ppm.

C₅H₁₀O (86.1) Ber. C 69.72 H 11.70 Gef. C 69.92 H 11.81

Analog wurde *cis*-5 dargestellt, (Mikro) Sdp.₇₆₀ 67°.

NMR: –0.13 bis 0.07 (m, 1H); 0.32–1.12 (m, 5H); 2.80–3.12 (m, 1H); 3.18 (s, 3H) ppm.

C₅H₁₀O (86.1) Gef. C 70.06 H 12.04

¹⁰ L. M. Norton und H. A. Noyes, Amer. Chem. J. 10, 430 (1888); C. D. Hurd und R. N. Meinert, J. Amer. chem. Soc. 53, 289 (1931).

¹¹ K. B. Wiberg, J. Amer. chem. Soc. 74, 3891 (1952).

¹² W. Kirmse und M. Buschhoff, Chem. Ber. 100, 1491 (1967).

N-Nitroso-*N*-[3-methyl-allyl]-harnstoff (**11**, **15**): *trans*- und *cis*-3-Methyl-allylamin wurden aus *trans*- und *cis*-1-Chlor-buten-(2) nach der Phthalimid-Methode dargestellt¹³⁾ und mit Kaliumcyanat in die Harnstoffe umgewandelt. *trans*: Schmp. 119–120° (aus Essigester)¹⁴⁾; *cis*: Schmp. 100–101° (aus Essigester).

C₅H₁₀N₂O (114.2) Ber. C 52.61 H 8.83 N 24.54 Gef. C 52.58 H 8.89 N 24.25

Die Nitrosierung von *trans*- und *cis*-3-Methyl-allylharnstoff folgte der Vorschrift für **1**, Ausb. 60–65%, *trans*: Zers.-P. 108°, *cis*: Zers.-P. 55–56° (beide aus Benzol/Petroläther 1:1).

C₅H₉N₃O₂ (127.2) Ber. C 41.95 H 6.34 N 29.36

trans: Gef. C 42.08 H 6.55 N 29.50

cis: Gef. C 41.80 H 6.48 N 29.19

Die Umsetzungen von **11**, **12**¹⁵⁾ und **15**, Aufarbeitung und gaschromatographische Analyse folgten den Angaben für **1**. Ergebnisse vgl. Tab. 2 und 3.

N-Nitroso-*N*-[buten-(3)-yl]-harnstoff (**16**): Die Darstellung von [Buten-(3)-yl]-harnstoff aus 1-Amino-buten-(3)¹³⁾ und Kaliumcyanat erfolgte analog der Vorschrift für *trans*-3-Phenylallylharnstoff¹⁾. Ausb. 70%, Schmp. 82–84° (aus Essigester).

C₅H₁₀N₂O (114.2) Ber. C 52.61 H 8.83 N 24.54 Gef. C 52.29 H 8.69 N 23.91

Nitrosiert wurde wie für **1** angegeben, jedoch konnte nur ein kleiner Teil von **16** direkt durch Absaugen erhalten werden. Das wäbr. Filtrat wurde dreimal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, der Ätherauszug mit Wasser und NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Gesamtausb. 48%, Zers.-P. 77–79° (aus Petroläther bei –60°).

C₅H₉N₃O₂ (143.2) Ber. C 41.95 H 6.34 N 29.36 Gef. C 42.21 H 6.42 N 29.80

Umsetzung, Aufarbeitung und gaschromatographische Analyse wurden wie bei **1** durchgeführt. Relative Retentionszeiten: Allylmethyläther (Standard) 1.00, 3-Methoxy-buten-(1) (**9**) 1.17, 4-Methoxy-buten-(1) (**23**)¹⁶⁾ 1.94, Methoxycyclobutan (**21**) 2.43; *trans*-1-Methoxy-buten-(2) (**8**) 2.73, Methoxymethyl-cyclopropan (**22**)¹⁶⁾ 3.06.

Methoxycyclobutan (**21**) wurde analog **23**¹⁶⁾ durch Alkylierung von Cyclobutanol¹⁷⁾ mit Natriumamid/Methyljodid dargestellt und durch präparative Gaschromatographie (Säule 2 × 200 cm, 15% Polyglykol 20000 auf Kieselgur, 40°, 0.5 atü Helium) rein erhalten. Ausb. 30%, Sdp. 75°.

NMR (60 MHz, gegen TMS als inneren Standard): 1.16–2.45 (m, 6H); 3.13 (s, 3H); 3.50–4.00 (m, 1H) ppm.

C₅H₁₀O (86.1) Ber. C 69.72 H 11.70 Gef. C 69.45 H 11.41

¹³⁾ J. D. Roberts und R. H. Mazur, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2509 (1951).

¹⁴⁾ R. L. Rowland, W. L. Perry und S. Gerstein, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3691 (1951).

¹⁵⁾ D. Y. Curtin und S. M. Gerber, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4052 (1952).

¹⁶⁾ W. Kirmse und M. Kapps, Chem. Ber. **101**, 994 (1968).

¹⁷⁾ M. C. Caserio, W. H. Graham und J. D. Roberts, Tetrahedron [London] **11**, 171 (1960).