

Wolfgang Kirmse und Hansjörg Urbach

Desaminierungsreaktionen, XII<sup>1)</sup>

## tert.-Butylallyldiazonium-Ionen und tert.-Butylallylkationen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 14. Oktober 1971)

1-tert.-Butyl-allylkation (**10**), erzeugt durch Ringöffnung von 2-tert.-Butyl-cyclopropyldiazonium-Ion (**6**), reagierte mit Methanol/Methylat zu 5-Methoxy-2.2-dimethyl-penten-(3) (**12**) und 3-Methoxy-2.2-dimethyl-penten-(4) (**13**) im Verhältnis 1.57–1.38 : 1, ferner unter Umlagerung zu 2-Methoxy-2.3-dimethyl-penten-(4) (**14**) (Ausb. 7–9%). 3-tert.-Butyl-allyldiazonium-Ion (**18**) lieferte **12** und **13** im Verhältnis 4.55–5.56 : 1, 1-tert.-Butyl-allyldiazonium-Ion (**21**) im Verhältnis 2.18–1.82 : 1. Die Produktverhältnisse und die Ausbeuten an **14** zeigen, daß Allylkationen an den Reaktionen von **21** stärker beteiligt sind als an denen von **18**; mit steigender Methylat-Konzentration nimmt der Carbonium-Ionen-Anteil in beiden Fällen ab.

### Deamination Reactions, XII<sup>1)</sup>

#### tert.-Butylallyldiazonium Ions and tert.-Butylallyl Cations

1-tert.-Butylallyl cation (**10**), generated by cleavage of 2-tert.-butylcyclopropyldiazonium ion (**6**), reacted with methanol/methoxide to produce 5-methoxy-2.2-dimethyl-3-pentene (**12**) and 3-methoxy-2.2-dimethyl-4-pentene (**13**) in the ratio of 1.57–1.38 : 1; rearrangement afforded 2-methoxy-2.3-dimethyl-4-pentene (**14**) in 7–9% yield. 3-tert.-Butylallyldiazonium ion (**18**) and 1-tert.-butylallyldiazonium ion (**21**) yielded **12** and **13** in the ratios of 4.55–5.56 : 1 and 2.18–1.82 : 1, respectively. Product ratios and yields of **14** indicate, that allyl cations participate more frequently in the reactions of **21** than in those of **18**; in both cases the carbonium ion portion decreases with increasing methoxide concentration.

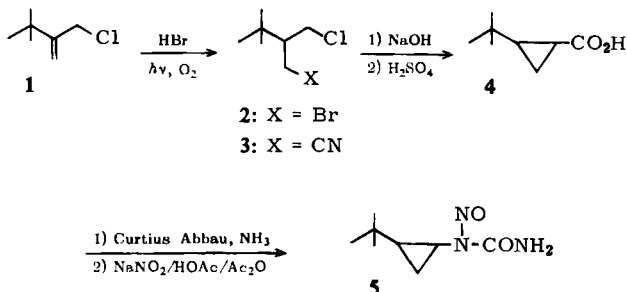
Bei unseren Versuchen zur Methanolyse von 3-Methyl-allyldiazonium-Ionen sprachen Produktverteilung und Basenabhängigkeit für die Beteiligung des S<sub>N</sub>2-Mechanismus am Reaktionsgeschehen<sup>1)</sup>. Bei 1-Methyl-allyldiazonium-Ionen wich die Produktverteilung ebenfalls von der aus 1-Methyl-allylkationen erhaltenen ab, die Basenabhängigkeit war jedoch mit einer S<sub>N</sub>2-Reaktion nicht zu vereinbaren. Wir dehnten daher unsere Untersuchung auf das tert.-Butylallyl-System aus. Die raumerfüllende tert.-Butylgruppe sollte die S<sub>N</sub>2-Substitution in der Nachbarstellung erschweren und S<sub>N</sub>2'-Prozesse begünstigen. Wieder wurde als Bezugspunkt zunächst das 1-tert.-Butyl-allylkation durch Ringöffnung des 2-tert.-Butyl-cyclopropyldiazonium-Ions (**6**) erzeugt und seine Reaktivität festgelegt.

<sup>1)</sup> XI. Mitteil.: W. Kirmse und H. Urbach, Chem. Ber. 105, 832 (1972), vorstehend.

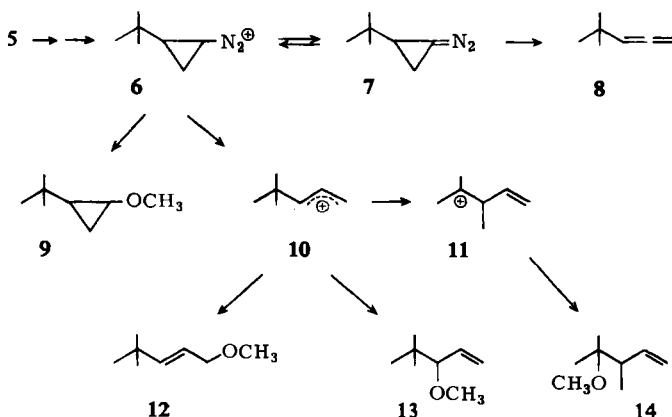
<sup>2)</sup> Neue Anschrift: Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, 463 Bochum-Querenburg.

### Alkalische Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-[2-*tert*-butyl-cyclopropyl]-harnstoff (5)

Die Synthese von **5** ging vom 2-*tert*-Butyl-allylchlorid (**1**) aus, das durch *anti*-Markownikoff-Addition von Bromwasserstoff<sup>3)</sup> 4-Brom-2.2-dimethyl-3-chlormethylbutan (**2**) ergab. Die weiteren Schritte entsprechen der bekannten Synthese von Cyclopropancarbonsäure aus 1.3-Dihalogenpropanen<sup>4)</sup>. Da mit einer Methylgruppe an Stelle von *tert*-Butyl vorwiegend *trans*-2-Methyl-cyclopropancarbonsäure entsteht<sup>5)</sup>, ist anzunehmen, daß auch **4** und die weiteren Verbindungen dieser Reihe *trans*-Struktur besitzen.



Die alkalische Spaltung von **5** lieferte bei niedriger Basenkonzentration die Allyl-äther **12** und **13**; bei höherer Methylat-Konzentration wurde 2.2-Dimethyl-pentadien-(3.4) (**8**) zum Hauptprodukt und 2-Methoxy-1-*tert*-butyl-cyclopropan (**9**) trat als Produkt der direkten Substitution auf (Tab. 1). Im Gegensatz zum Methylallyl-System wurde von **9** und **12** nur das *trans*-Isomere gefunden. Unerwartet war die Bildung von 2-Methoxy-2.3-dimethyl-penten-(4) (**14**). Alle Reaktionsprodukte wurden durch Vergleich mit unabhängig synthetisierten Verbindungen identifiziert.



Die relativen Ausbeuten der hier besonders interessierenden Äther **12**–**14** (Tab. 2) streuen etwas stärker als in früheren Arbeiten<sup>1,6)</sup>, zeigen aber keine systematische Ab-

<sup>3)</sup> F. W. Stacey und J. F. Harris jr., Org. Reactions 13, 150 (1963).

<sup>4)</sup> C. M. McCloskey und G. H. Coleman, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 221.

<sup>5)</sup> D. E. Applequist und A. H. Peterson, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2372 (1960).

<sup>6)</sup> W. Kirmse und H. Schütte, Chem. Ber. **105**, 824 (1972) (X. Mitteil.).

hängigkeit von der Methylat-Konzentration. Für **12** und **13** entspricht dies unseren Erfahrungen mit Methylallylkationen<sup>1)</sup> und Phenylallylkationen<sup>6)</sup>. Das im Vergleich zum Methylallyl-System wesentlich höhere Verhältnis **12/13** ist auf den fehlenden +I-Effekt und die sterische Wirkung der tert.-Butylgruppe zurückzuführen. Die Bildung von **14** setzt die Umlagerung von **10** in **11** voraus und ist ohne Vorbild. Für die

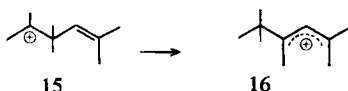
Tab. 1. Umsetzungen von **5** in Methanol, 22°

Base	Produktverteilung (%)					Gesamt-Ausb. (%)
	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	
NaHCO <sub>3</sub>	—	—	56.4	35.8	7.8	100
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.8	—	53.3	38.0	6.9	86
0.5 <i>n</i> NaOCH <sub>3</sub>	87.2	3.1	5.2	3.8	0.7	50
1.0 <i>n</i> NaOCH <sub>3</sub>	84.9	3.2	6.5	4.5	0.9	52
1.5 <i>n</i> NaOCH <sub>3</sub>	81.6	3.1	8.3	5.7	1.3	59

Tab. 2. Zusammensetzung der Methoxydimethylpentene aus **5**

Base	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>12/13</b>
NaHCO <sub>3</sub>	56.4	35.8	7.8	1.57
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	54.3	38.7	7.0	1.40
0.5 <i>n</i> NaOCH <sub>3</sub>	53.9	39.2	6.9	1.38
1.0 <i>n</i> NaOCH <sub>3</sub>	54.3	37.8	7.9	1.44
1.5 <i>n</i> NaOCH <sub>3</sub>	54.2	37.2	8.6	1.46

Umwandlung des 1.3.4.4-Tetramethyl-cyclohexenyl-Kations in das 1-Methyl-3-tert.-butyl-cyclopentenyl-Kation wurde ein analoger Schritt zwar diskutiert<sup>7)</sup>, aber kürzlich widerlegt<sup>8)</sup>. Ohne Methylgruppen verläuft die Umlagerung in umgekehrter Richtung [Buten-(3)-yl-(1) → 1-Methyl-allyl]<sup>1,9)</sup>, aber auch bei der Erzeugung von 1.1.2.2.4.4-Hexamethyl-buten-(3)-yl-(1)-Kationen (**15**) in supersauren Lösungsmitteln sind Allylkationen (**16**) die stabilen Endprodukte<sup>10)</sup>.



Erstaunlicherweise hängt die relative Ausbeute an **14** nicht von der Methylat-Konzentration ab. Wenn **10** die Vorstufe von **11** ist, sollte man bei wachsender Nucleophilie des Mediums eine Zunahme von **12** und **13** auf Kosten von **14** erwarten. Man muß daher auch eine rasche Gleichgewichtseinstellung zwischen **10** und **11** in Betracht ziehen.

### Alkalische Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-[*trans*-3-tert.-butyl-allyl]-harnstoff (**17**) und Solvolyse von *trans*-3-tert.-Butyl-allyltosylat (**19**)

Die Nitroverbindung **17** diente zur Erzeugung von *trans*-3-tert.-Butyl-allyl-diazonium-Ionen (**18**) in Methanol. Aus **18** entstanden die Methoxydimethylpentene **12**–**14** in wesentlich anderem Mengenverhältnis als aus **6** bzw. **10**. Das höhere und

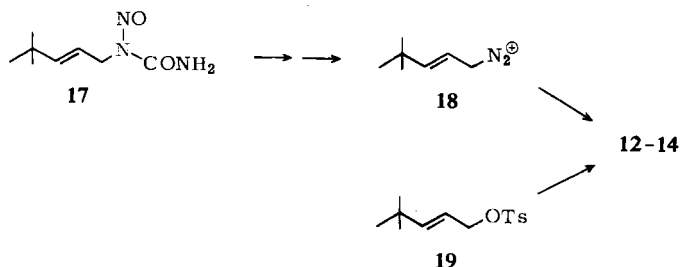
<sup>7)</sup> N. C. Deno und R. R. Lastomirsky, J. Amer. chem. Soc. **90**, 4085 (1968).

<sup>8)</sup> T. S. Sorenson und K. Ranganayakulu, J. Amer. chem. Soc. **92**, 6539 (1970).

<sup>9)</sup> K. L. Servis und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3773 (1964).

<sup>10)</sup> T. S. Sorenson und K. Ranganayakulu, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 659.

mit wachsender Methylat-Konzentration ansteigende Verhältnis **12/13** macht eine  $S_N2$ -Substitution an **18** wahrscheinlich (Tab. 3). Die niedrige Ausbeute an **14** weist ebenfalls auf die geringe Beteiligung von Carbonium-Ionen an der Gesamtreaktion hin.



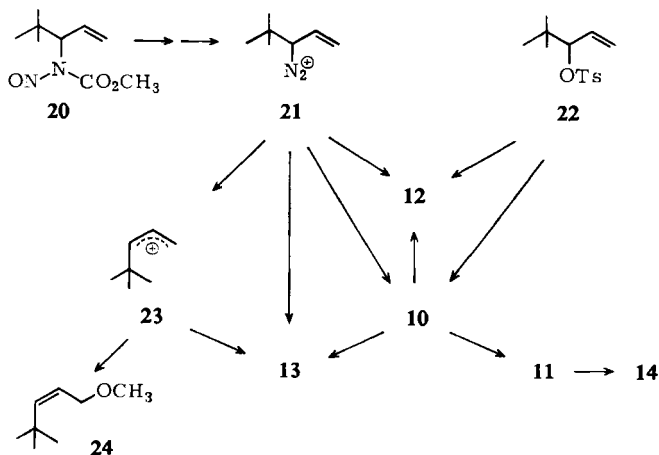
Tab. 3. Umsetzungen von **17** und **19** in Methanol, 22°

Bedingungen	Produktverteilung (%)			Gesamt-Ausb. (%)
	12	13	14	
<b>17</b> , CH <sub>3</sub> OH, NaHCO <sub>3</sub>	81.2	17.8	1.0	4.55
<b>17</b> , CH <sub>3</sub> OH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	81.7	17.4	0.9	4.70
<b>17</b> , 0.5 <i>n</i> NaOCH <sub>3</sub>	82.6	16.7	0.7	4.95
<b>17</b> , 1.0 <i>n</i> NaOCH <sub>3</sub>	83.7	15.8	0.5	5.30
<b>17</b> , 1.5 <i>n</i> NaOCH <sub>3</sub>	84.4	15.2	0.4	5.56
<b>19</b> , CH <sub>3</sub> OH, NaHCO <sub>3</sub>	95.3	4.7	Spur	20.3

Der über **10** verlaufende Anteil ist beim Zerfall von **18** immer noch erheblich größer als bei der Methanolyse von *trans*-3-tert.-Butyl-allyltosylat (**19**), die wir unter möglichst ähnlichen Bedingungen durchführten (Tab. 3).

### Alkalische Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-[1-tert.-butyl-allyl]-carbamidsäuremethylester (**20**) und Solvolyse von 1-tert.-Butyl-allyltosylat (**22**)

Aus **17** entstand 5-Methoxy-2,2-dimethyl-penten-(3) nur in der *trans*-Form (**12**), dagegen wurden aus **20** auch geringe Mengen des *cis*-Isomeren **24** gebildet. Das *cis*-



*trans*-Verhältnis (und damit der Anteil des *cis*-*tert*-Butylallyl-kations **23** am Reaktionsgeschehen) war erwartungsgemäß erheblich kleiner als in der Methylallyl-Reihe (Tab. 4).

Bemerkenswert ist vor allem das Verhältnis **12/13**, das bei **20** größer ausfiel als bei **6**. **12** kann daher aus **20** nicht allein über das Allylkation **10** entstehen. Noch stärker trat **12** bei der Solvolyse des Tosylats **22** hervor (Tab. 4); die Äthanolyse von 3-Chlor-2,2-dimethyl-penten-(4) (**22**, Cl statt OTs) lieferte ausschließlich **12** (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> statt OCH<sub>3</sub>)<sup>11)</sup>. Das Diazonium-Ion **21** zeigt also schwach ausgeprägt eine Erscheinung, die bei schlechteren Abgangsgruppen zunimmt und dort als S<sub>N</sub>2'-Substitution gedeutet wird<sup>11)</sup>. Schwer verständlich ist allerdings, weshalb bei wachsender Methylat-Konzentration das Verhältnis **12/13** abnimmt, obwohl die sinkenden Ausbeuten an **24** und **14** auf eine verringerte Beteiligung der Allylkationen **10** und **23** hinweisen. Es muß demnach neben einem direkten Weg **21** → **12** (S<sub>N</sub>2') auch einen direkten Weg **21** → **13** geben, dessen Details (S<sub>N</sub>2 oder Ionenpaar) unklar bleiben.

Tab. 4. Umsetzungen von **20** und **22** in Methanol, 21°

Bedingungen	Produktverteilung				12/13	Gesamt-Ausb. %
	12	13	14	24		
<b>20</b> , CH <sub>3</sub> OH, NaHCO <sub>3</sub>	62.0	28.4	7.5	2.1	2.18	49
<b>20</b> , CH <sub>3</sub> OH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	61.9	33.0	3.7	1.4	1.88	50
<b>20</b> , 0.5 <i>n</i> NaOCH <sub>3</sub>	62.0	34.1	2.7	1.2	1.82	45
<b>20</b> , 1.0 <i>n</i> NaOCH <sub>3</sub>	63.8	33.2	2.0	2.0	1.92	50
<b>20</b> , 1.5 <i>n</i> NaOCH <sub>3</sub>	63.2	34.6	1.4	0.8	1.83	45
<b>22</b> , CH <sub>3</sub> OH, NaHCO <sub>3</sub>	79.2	20.1	0.7	—	3.94	74

Unsere Versuche mit 3-*tert*-Butyl-allyldiazonium-Ionen (**18**) bestätigen die früher im Phenylallyl- und Methylallyl-System erhaltenen Ergebnisse. Das Verhalten von 1-*tert*-Butyl-allyldiazonium-Ionen (**21**) ist nur durch drei konkurrierende Reaktionen zu erklären, die nicht in allen Einzelheiten geklärt werden konnten.

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

### Beschreibung der Versuche

*N*-Nitroso-*N*-(2-*tert*-butyl-cyclopropyl)-harnstoff (**5**): Ein kräftiger Strom von Sauerstoff und Bromwasserstoff (entwickelt aus 81 g (0.3 Mol) Phosphortribromid und 20.4 g (1.2 Mol) Wasser) wurde bei 20–30° durch eine Mischung von 38.7 g (0.29 Mol) 2-*tert*-Butyl-allylchlorid<sup>12)</sup> und 1 ccm Wasser geleitet, die mit einer UV-Lampe (Osram Vitalux 300 W) beleuchtet wurde (Dauer 7 Stdn.). Man wusch mit 50 ccm Wasser, 50 ccm 2*n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 50 ccm Wasser, nahm in Äther auf, trocknete über CaCl<sub>2</sub> und fraktionierte über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne. Ausb. 35.7 g (57%) 4-Brom-2,2-dimethyl-3-chlormethyl-butan (**2**), Sdp.<sub>17</sub> 88.5–89°.

NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>, TMS als innerer Standard): 1.17 (s, 9 H); 1.75–2.13 (m, 1 H); 3.68–4.23 (m, 4 H) ppm.

<sup>11)</sup> P. B. D. de la Mare, E. D. Hughes, P. C. Merriman, L. Pichat und C. A. Vernon, J. chem. Soc. [London] **1958**, 2563.

<sup>12)</sup> F. G. Bordwell und C. E. Osborne, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1995 (1959).

30 g (0.14 Mol) **2**, 11.5 g (0.177 Mol) *Kaliumcyanid*, 25 ccm Wasser und 95 ccm Dimethylformamid wurden 17 Stdn. auf 110° (Badtemp.) erhitzt, in 200 ccm Wasser gegossen, sechsmal mit je 50 ccm Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformauszüge viermal mit je 200 ccm Wasser gewaschen, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet, i. Vak. eingeengt und über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Ausb. 10 g (45%) *2,2-Dimethyl-3-chlormethyl-pentansäure-(5)-nitril* (**3**), Sdp.<sub>8</sub> 96–98°,  $n_D^{24}$  1.4594.

NMR: 1.02 (s, 9 H); 1.62–2.13 (m, 1 H); 2.52–2.93 (m, 2 H); 3.34–3.98 (m, 2 H) ppm.

10 g (63 mMol) **3** und 9.5 g (0.24 Mol) gepulvertes *Natriumhydroxid* wurden 2 Stdn. auf 105–110° erhitzt, innerhalb von 30 Min. 32 ccm Wasser zugesetzt und weitere 1.5 Stdn. auf 95–105° gehalten. Nach dem Abkühlen wurde mit 50 g Eis und 10 g konz. Schwefelsäure angesäuert, sechsmal mit je 25 ccm Äther ausgeschüttelt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und fraktioniert. Ausb. 4.2 g (51%) *2-tert.-Butyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)* (**4**), Sdp.<sub>1</sub> 84–86°.

NMR: 0.92 (s, 9 H); 0.88–1.62 (m, 4 H); 10.48 (s, 1 H) ppm.

Der Curtius-Abbau von **4** analog der Vorschrift für *2-Methyl-cyclopropan-carbonsäure*<sup>1)</sup> lieferte [*2-tert.-Butyl-cyclopropyl*]-harnstoff, Ausb. 69%, Schmp. 109° (aus Essigester).

IR (Nujol): 3450, 3230, 3120 (NH, NH<sub>2</sub>), 1690 (C=O), 1020/cm (Cyclopropan).

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (156.2) Ber. C 61.50 H 10.32 N 17.93 Gef. C 61.36 H 9.87 N 17.45

Die Nitrosierung von 2.7 g (17.4 mMol) [*2-tert.-Butyl-cyclopropyl*]-harnstoff in 35 ccm Eisessig und 15 ccm Acetanhydrid mit 1.8 g (26 mMol) *Natriumnitrit* in 5 ccm Wasser ergab 1.2 g (37%) **5**, Zers.-P. 69–71° (aus Essigester/Petroläther).

IR (Nujol): 3450, 3310 (NH<sub>2</sub>), 1725 (C=O), 1520, 1483 (N–N=O), 1030/cm (Cyclopropan).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (185.2) Ber. C 51.87 H 8.16 N 22.69 Gef. C 52.03 H 8.01 N 22.72

*Umsetzungen von 5*: Zu einer Suspension von 0.6 g (7.1 mMol) NaHCO<sub>3</sub> oder 0.3 g (2.8 mMol) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 5 ccm Methanol und 49 mg (0.5 mMol) Methylcyclohexan (innerer Standard) wurden 185 mg (1 mMol) **5** in 3 ccm Methanol getropft. In weiteren Versuchen wurden 4, 8 und 12 mMol *Natriummethylat* in 3 ccm Methanol vorgelegt und 1 mMol **5** in 5 ccm Methanol zugetropft. Nach 17 Stdn. Rühren bei 22° wurde mit 8 ccm Wasser verdünnt, mit 2.5 ccm Pentan ausgeschüttelt, der Pentan-Auszug mit 3 ccm Wasser gewaschen, über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und gaschromatographisch untersucht: Fraktometer F 7 (Perkin-Elmer), 2.5 m Säule mit 20% Trikresylphosphat auf Chromosorb P, 84°, 80 ccm H<sub>2</sub>/Min. Relative Retentionszeiten: *2,2-Dimethyl-pentadien-(3,4)* (**8**) 0.62; Methylcyclohexan (Standard) 1.00; *3-Methoxy-2,2-dimethyl-penten-(4)* (**13**) 1.47; *trans-2-Methoxy-1-tert.-butyl-cyclopropan* (**9**) 3.06; *2-Methoxy-2,3-dimethyl-penten-(4)* (**14**) 3.24; *trans-5-Methoxy-2,2-dimethyl-penten-(3)* (**12**) 3.72. Nach Hydrierung mit Adams-Katalysator in Pentan: *3-Methoxy-2,2-dimethyl-pentan* (aus **13**) 1.93; **9** 3.06; *5-Methoxy-2,2-dimethyl-pentan* (aus **12**) 3.14; *2-Methoxy-2,3-dimethyl-pentan* (aus **14**) 3.60.

*3-Methoxy-2,2-dimethyl-penten-(4)* (**13**): Zu *Natriumacetylid* (bereitet aus 10.5 g (0.456 g-Atom) *Natrium* in 760 ccm flüss. Ammoniak durch Einleiten von *Acetylen*) tropfte man bei –65° unter starkem Rühren 32.7 g (0.38 Mol) *Trimethylacetaldehyd* in 135 ccm Äther. Nach 8 Stdn. Rühren bei –65° ließ man das Ammoniak über Nacht abdampfen, zersetzte mit Wasser und säuerte mit Schwefelsäure auf pH 3–4 an. Die obere Phase wurde abgetrennt, die untere dreimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organ. Phasen wusch man mit 100 ccm 5proz. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und zweimal mit je 50 ccm gesätt. Kochsalz-Lösung, trocknete über CaCl<sub>2</sub> und fraktionierte über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne. Ausb. 18 g (42%) *2,2-Dimethyl-pentin-(4)-ol-(3)*, Sdp.<sub>130</sub> 83–84°,  $n_D^{20.5}$  1.4344.

IR: 3390 (OH); 3280 (HC≡C); 2110/cm (C≡C).

NMR: 0.97 (s, 9 H); 2.34 (d,  $J = 2$  Hz, 1 H); 2.53 (s, 1 H); 3.93 (d,  $J = 2$  Hz, 1 H) ppm.

$C_7H_{12}O$  (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 74.48 H 10.80

5.6 g (50 mMol) 2,2-Dimethyl-pentin-(4)-ol-(3) wurden in 13 ccm n-Hexan mit 0.28 g Lindlar-Katalysator<sup>13)</sup> bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. Nach 4.5 Stdn. und 1224 ccm (54.5 mMol)  $H_2$ -Aufnahme war kein HC≡C mehr im IR-Spektrum nachweisbar. Die filtrierte Lösung wurde fraktioniert; Ausb. 4.6 g (82%) 2,2-Dimethyl-penten-(4)-ol-(3)<sup>11)</sup>, Sdp.<sub>135</sub> 83.5°,  $n_D^{20.5}$  1.4302.

5.07 g (50 mMol) 2,2-Dimethyl-penten-(4)-ol-(3) wurden mit 2.5 g (65 mMol) Natriumamid in 10 ccm Benzol 16 Stdn. unter Rückfluß getrocknet, das Benzol am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 21.5 g (0.15 Mol) Methyljodid 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man verdünnte mit 10 ccm Pentan, filtrierte und wusch den Niederschlag mit Pentan aus. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen; über  $K_2CO_3$  getrocknet und über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen auf etwa 10 ccm eingeengt. Durch präparative Gaschromatographie (Säule  $2 \times 200$  cm, 20% Trikresylphosphat auf Kieselgur, 90°, 0.5 atü Helium) wurde 13 in 53proz. Ausb. isoliert. (Mikro) Sdp. 110°.

NMR: 0.84 (s, 9 H); 2.98 (d,  $J = 7$  Hz, 1 H); 3.19 (s, 3 H); 4.88–5.95 (m, 3 H) ppm.

$C_8H_{10}O$  (128.2) Ber. C 74.94 H 12.58 Gef. C 75.34 H 12.45

2-Methoxy-1-tert.-butyl-cyclopropan (9): 4-Methoxy-2,2-dimethyl-buten-(3) konnten wir nach den Angaben von Newman<sup>14)</sup> nicht erhalten. Folgende Variante führte zum Ziel: 11.0 g (56.4 mMol) 3-Brom-4-methoxy-2,2-dimethyl-butan<sup>14)</sup> und 9 g (0.16 Mol) gepulvertes Kaliumhydroxid wurden langsam im Ölbad auf 190° (Badtemp.) erhitzt und dabei der Enoläther abdestilliert. Bei Nachlassen der Reaktion wurde bis zum Rückfluß erhitzt, wobei weiteres 4-Methoxy-2,2-dimethyl-buten-(3) überging, Gesamtausb. 5.3 g (83%), Sdp. 93°. Das Isomerenmisch wurde durch präparative Gaschromatographie (Säule  $2 \times 200$  cm, 20% Trikresylphosphat auf Kieselgur, 50°, 0.5 atü Helium) getrennt. Ausb. 2.4 g *trans*- und 0.3 g *cis*-4-Methoxy-2,2-dimethyl-buten-(3).

*trans*-Isomeres: IR: 1653 (C=C), 1225, 1138 (C—O), 940 (HC=CH *trans*). NMR: 1.00 (s, 9 H); 3.38 (s, 3 H); 4.64 (d,  $J = 13$  Hz, 1 H); 6.15 (d,  $J = 13$  Hz, 1 H) ppm.

*cis*-Isomeres: IR: 1648 (C=C), 1212, 1112 (C—O), 720 (HC=CH *cis*). NMR: 1.05 (s, 9 H); 3.49 (s, 3 H); 4.08 (d,  $J = 7$  Hz, 1 H); 5.55 (d,  $J = 7$  Hz, 1 H) ppm.

Beide Isomeren wurden mit Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid nach der für 2-Methoxy-1-methyl-cyclopropan gegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> methyleniert und durch präparative Gaschromatographie (Säule  $0.3 \times 3$  m, 20% Trikresylphosphat auf Kieselgur, 110°, 178 ccm  $H_2$ /Min.) von unverändertem Ausgangsmaterial getrennt. *trans*-9, (Mikro) Sdp. 110°.

NMR: 0.12–0.84 (m, 3 H); 0.84 (s, 9 H); 2.8–3.05 (m, 1 H); 3.20 (s, 3 H).

$C_8H_{16}O$  (128.2) Ber. C 74.94 H 12.58 Gef. C 75.00 H 12.41

*cis*-9 konnte wegen der geringen Menge nicht genauer charakterisiert werden; es war bei der Umsetzung von 5 nicht entstanden (rel. Retentionszeit 3.46).

2-Methoxy-2,3-dimethyl-penten-(4) (14) wurde aus 2,3-Dimethyl-penten-(4)-ol-(2)<sup>15)</sup> mit Natriumamid/Methyljodid nach der Vorschrift für 13 dargestellt. Ausb. 69%, Sdp.<sub>126</sub> 74°,  $n_D^{22.5}$  1.4199.

<sup>13)</sup> H. Lindlar, Helv. chim. Acta 35, 446 (1957).

<sup>14)</sup> W. H. Puterbaugh und M. S. Newman, J. Amer. chem. Soc. 79, 3469 (1957).

<sup>15)</sup> J. D. Roberts und W. G. Young, J. Amer. chem. Soc. 67, 148 (1945).

NMR: 0.80 (s, 6 H); 0.92 (d,  $J = 2$  Hz, 3 H); 1.82–2.37 (m, 1 H); 2.92 (s, 3 H); 4.42–4.82 (m, annähernd dd, 2 H); 5.13–5.75 (m, 1 H) ppm.

$C_8H_{16}O$  (128.2) Ber. C 74.94 H 12.58 Gef. C 75.06 H 12.78

*trans*-5-Methoxy-2,2-dimethyl-penten-(3) (**12**): 2.5 g (14 mMol) 5-Brom-2,2-dimethyl-penten-(3)<sup>11)</sup>, 30 ccm Methanol und 4 g (40 mMol)  $KHCO_3$  wurden unter Rühren 12 Stdn. rückfließend erhitzt, nach dem Abkühlen mit 30 ccm Wasser versetzt und viermal mit je 15 ccm Pentan ausgeschüttelt. Die Pentanauszüge wurden mit Wasser gewaschen, über  $K_2CO_3$  getrocknet, das Pentan über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert und aus dem Rückstand **12** durch präparative Gaschromatographie (Bedingungen wie bei **13**) isoliert, Ausb. 1.0 g (56%), Sdp. 110°,  $n_D^{25}$  1.4125.

IR: 1658 (C=C), 1118 (C—O), 971/cm (HC=CH *trans*).

NMR: 0.95 (s, 9 H); 3.00 (s, 3 H); 3.52 (d,  $J = 4.5$ , 2 H); 4.75–5.48 (m,  $J_{\text{vinyl}} = 14.5$  Hz, 2 H) ppm.

$C_8H_{16}O$  (128.2) Ber. C 74.94 H 12.58 Gef. C 74.47 H 12.24

2,2-Dimethyl-pentadien-(3,4) (**8**): 10.2 g (91 mMol) 2,2-Dimethyl-pentin-(4)-ol-(3) (vgl. Darstellung von **13**) in 61 ccm Pyridin wurden bei  $-10^\circ$  in 1.5 Stdn. unter Rühren mit 20.9 g (91 mMol) *p*-Toluolsulfchlorid versetzt, weitere 36 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, auf 150 g Eis und 120 ccm konz. Salzsäure gegeben und fünfmal mit je 70 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte wurden zweimal mit je 100 ccm 2*n* HCl und mit 150 ccm gesätt.  $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen und über  $CaCl_2$  getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers am Rotationsverdampfer blieb ein Öl, das bei längerem Stehenlassen im Kühlschrank kristallisierte. Ausb. 21.7 g (90%) 2,2-Dimethyl-pentin-(4)-ol-(3)-tosylat, Schmp. 48–49° (aus Pentan).

NMR: 1.01 (s, 9 H); 2.20 (d,  $J = 2$  Hz, 1 H); 2.42 (s, 3 H); 4.68 (d,  $J = 2$  Hz, 1 H); 7.20 bis 7.29 (m, 4 H) ppm.

$C_{14}H_{18}O_3S$  (266.3) Ber. C 63.14 H 6.81 Gef. C 63.22 H 6.65

10.0 g (37.6 mMol) des Tosylats in 50 ccm Äther wurden zu einer Suspension von 2.5 g (61 mMol) Lithiumalanat in 75 ccm Äther getropft, 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und nacheinander mit 2.5 ccm Wasser, 2.5 ccm 15proz. Natronlauge und 7.5 ccm Wasser so versetzt, daß die Temp. nicht über  $5^\circ$  stieg. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen, die vereinigten Ätherlösungen über  $K_2CO_3$  getrocknet und der Äther über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Aus dem Rückstand wurden durch präparative Gaschromatographie (Säule  $2 \times 200$  cm, 20% Trikresylphosphat auf Kieselgur,  $60^\circ$ , 0.5 atü Helium) 1.5 g (41%) **8** erhalten, Sdp. 78°.

IR: 1955/cm (C=C=C).

NMR: 1.02 (s, 9 H); 4.64 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2 H); 4.93–5.23 (m, 1 H) ppm.

$C_7H_{12}$  (96.2) Ber. C 87.42 H 12.58 Gef. C 87.34 H 12.75

Die Darstellung von **8** aus 3,4-Dibrom-2,2-dimethyl-pentan<sup>16)</sup> mit KOH/Äthanol nach Alexejewa<sup>17)</sup> gelang nicht; das erhaltene Produkt, Sdp. 76°, NMR: 1.16 (s, 9 H); 1.71 (s, 3 H) ppm, erwies sich als 2,2-Dimethyl-pentin-(3)<sup>18)</sup>.

2-Methoxy-2,3-dimethyl-pentan wurde aus 2,3-Dimethyl-pentanol-(2)<sup>19)</sup> analog **13**, jedoch mit 1 Äquiv. Kalium an Stelle von Natriumamid, dargestellt. Ausb. 81%, nach präparativer Gaschromatographie (Bedingungen wie bei **13**) 41%, Sdp. 128°,  $n_D^{25}$  1.4103.

<sup>16)</sup> I. Schurman und C. E. Boord, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4930 (1933).

<sup>17)</sup> F. Alexejewa, J. Russ. physik.-chem. Ges. **50**, 565 (1923).

<sup>18)</sup> T. L. Jacobs und R. A. Meyers, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5244 (1964).

<sup>19)</sup> G. Edgar, G. Calingaert und R. E. Marker, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1483 (1929).



NMR: 0.62–1.97 (m, 15 H); 2.88 (s, 3 H) ppm.

$C_8H_{18}O$  (130.2) Ber. C 73.78 H 13.93 Gef. C 73.54 H 13.48

*N*-Nitroso-*N*-[*trans*-3-*tert*-butyl-allyl]-harnstoff (**17**): 18.7 g (0.1 Mol) 5-Brom-2,2-dimethyl-penten-(3)<sup>11)</sup>, verunreinigt mit ca. 16% 3-Brom-2,2-dimethyl-penten-(4), 8.5 g (0.13 Mol) Natriumazid, 100 ccm Diäthylenglykolmonoäthyläther und 18 ccm Wasser wurden 17 Stdn. bei 95° (Badtemp.) und weitere 24 Stdn. bei 105° erhitzt, in 500 ccm Eiswasser gegossen, viermal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge über  $MgSO_4$  getrocknet und i. Vak. auf ca. 25 ccm eingengt. Das rohe Azid wurde in eine Suspension von 15 g (0.4 Mol) Lithiumalanat in 100 ccm Äther so eingetropfelt, daß die Lösung schwach siedet. Anschließend wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen nacheinander mit 15 ccm Wasser, 15 ccm 15proz. Natronlauge und 45 ccm Wasser zersetzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen, die vereinigten Ätherlösungen über  $Na_2SO_4$  getrocknet und fraktioniert: Frakt. I, Sdp.<sub>47</sub> 31.5°, 0.9 g; Frakt. II, Sdp.<sub>28</sub> 51–53°, 3.5 g. Auf Grund des IR-Spektrums: 3330, 3230 ( $NH_2$ ), 1653 ( $C=C$ ), 971 ( $HC=CH$  *trans*) bestand Frakt. II größtenteils aus *trans*-3-*tert*-Butyl-allylamin. Durch Umsetzung mit Kaliumcyanat (vgl. Vorschrift für *trans*-3-Phenyl-allylharnstoff<sup>6)</sup>) wurde [*trans*-3-*tert*-Butyl-allyl]-harnstoff in 62proz. Ausb. erhalten, Schmp. 111–113° (aus Essigester/Petroläther).

$C_8H_{16}N_2O$  (156.2) Ber. C 61.50 H 10.32 N 17.93 Gef. C 61.33 H 9.92 N 17.92

Die Nitrosierung von 2.7 g (17.3 mMol) des Harnstoffs in 23 ccm Eisessig und 10 ccm Acetanhydrid mit 1.82 g (26 mMol) Natriumnitrit in 5.5 ccm Wasser lieferte 1.75 g (55%) **17**, Schmp. 92–93° (nicht umkrist.).

$C_8H_{15}N_3O_2$  (185.2) Ber. C 51.87 H 8.16 N 22.69 Gef. C 51.57 H 8.17 N 22.68

Die Umsetzungen von **17**, Aufarbeitung und gaschromatographische Analyse folgten den Angaben für **5**.

*trans*-3-*tert*-Butyl-allylsylat (**19**): 1.14 g (10 mMol) *trans*-2,2-Dimethyl-penten-(3)-ol-(5)<sup>20)</sup> (dargestellt durch Reduktion von 2,2-Dimethyl-pentin-(2)-ol-(5)<sup>21)</sup> mit Natrium in flüssigem Ammoniak), 0.4 g (10 mMol) gepulvertes Natriumhydroxid und 2.1 g (11 mMol) *p*-Toluolsulfchlorid wurden unter Eiskühlung 0.5 Stdn., dann bei Raumtemp. eine weitere Stunde gerührt, 72 Stdn. im Kühlschrank belassen, mit 30 ccm Äther versetzt und filtriert. Der Äther wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in 3 ccm Pentan aufgenommen, aus dem in der Kälte **19** auskristallisierte; Ausb. 2.5 g (92%), Schmp. 29–30°. Das NMR-Spektrum zeigte neben **19**: 0.95 (s, 9 H); 2.45 (s, 3 H); 4.45 (d,  $J = 5.5$  Hz, 2 H); 5.06–5.93 (m,  $J_{\text{vinyl}}$  15.5 Hz, 2 H); 7.19–8.01 (m, 4 H) ppm, noch Verunreinigungen von *p*-Toluolsulfchlorid.

Die Methanolyse von 268 mg (1 mMol) **19** erfolgte in 8 ccm Methanol, 1.5 g  $NaHCO_3$  und 0.5 mMol Methylcyclohexan (innerer Standard). Nach 16 Stdn. Rühren wurde mit 8 ccm Wasser versetzt und mit 2.5 ccm Pentan ausgeschüttelt. Gaschromatographische Analyse wie für **5** beschrieben.

*N*-Nitroso-*N*-[1-*tert*-butyl-allyl]-carbamidsäure-methylester (**20**): 3-Amino-2,2-dimethyl-pentin-(4) wurde nach der Methode von Marszak-Fleury<sup>22)</sup> durch Umsetzung von 2,2-Dimethyl-pentin-(4)-ol-(3)-tosylat (vgl. Darstellung von **8**) mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak erhalten. Ausb. 77%, Sdp.<sub>99</sub> 69–70°.

NMR: 0.95 (s, 9 H); 1.22 (s, 2 H); 2.18 (d,  $J = 2$  Hz, 1 H); 3.15 (d,  $J = 2$  Hz, 1 H) ppm.

$C_7H_{13}N$  (111.2) Ber. C 75.61 H 11.79 N 12.60 Gef. C 75.93 H 11.92 N 11.95

<sup>20)</sup> L. F. Hatch, H. D. Weiss und T. P. Li, J. org. Chemistry **26**, 61 (1961).

<sup>21)</sup> P. D. Bartlett und L. J. Rosen, J. Amer. chem. Soc. **64**, 543 (1942).

<sup>22)</sup> A. Marszak-Fleury, Ann. Chimie **13**, 700 (1958).

4.4 g (39.7 mMol) *3-Amino-2.2-dimethyl-pentin-(4)* wurden in 15 ccm n-Hexan mit 2 Spatelspitzen methanol-feuchtem Raney-Nickel bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert, bis 1014 ccm (45 mMol) *Wasserstoff* aufgenommen waren. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde über eine 1-m-Drehbandkolonne (Teflonband) fraktioniert. Ausb. 2.5 g (56%) *3-Amino-2.2-dimethyl-penten-(4)*, Sdp. 121°.

IR (Film): 3360, 3265 (NH<sub>2</sub>), 1638 (C=C), 991, 914/cm (HC=CH<sub>2</sub>).

NMR: 0.87 (s, 9 H); 1.02 (s, 2 H); 2.93 (d, *J* = 7 Hz, 1 H); 4.86–5.25 (m, 2 H); 5.56–6.17 (m, 1 H) ppm.

C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>N (113.2) Ber. C 74.27 H 13.36 N 12.37 Gef. C 74.25 H 13.24 N 11.96

Aus 2.34 g (20.7 mMol) *3-Amino-2.2-dimethyl-penten-(4)*, 2.44 g (25.9 mMol) *Chlorameisensäure-methylester*, 1.04 g (25.9 mMol) *Natriumhydroxid* in 2 ccm Wasser und 7 ccm Äther wurde analog Curtin und Gerber<sup>23)</sup> *N-[1-tert.-Butyl-allyl]-carbamidsäure-methylester* dargestellt, Ausb. 2.5 g (70%), Sdp. 78°.

NMR (nach Schütteln mit D<sub>2</sub>O): 0.92 (s, 9 H); 3.61 (s, 3 H); 3.88 (d, *J* = 6 Hz, 1 H); 4.63 (HOD); 4.92–5.31 (m, 2 H); 5.53–6.11 (m, 1 H) ppm.

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (171.2) Ber. C 63.13 H 10.00 N 8.18 Gef. C 63.10 H 9.59 N 8.03

Zu 1.71 g (10 mMol) *N-[1-tert.-Butyl-allyl]-carbamidsäure-methylester* und 2.3 g wasserfreiem Natriumacetat in 15 ccm Äther tropfte man unter Eiskühlung und Rühren 1.4 g (15 mMol) *N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* in 6 ccm Äther. Nach 3 Stdn. zeigte der Abdampfdruckstand einer kleinen Probe im IR-Spektrum noch eine starke NH-Bande. Daher wurden noch dreimal je 1 g *N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* in 3 ccm Äther und 0.5 g wasserfreies Natriumacetat in Abständen von je 3 Stdn. zugegeben. Danach wurde abgesaugt, die Ätherlösung zweimal mit je 20 ccm Wasser, dreimal mit je 1 ccm gesätt. KHCO<sub>3</sub>-Lösung und zweimal mit je 20 ccm Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Bei vollständiger Entfernung des Äthers trat Zersetzung ein, daher wurde eine konz. Lösung von **20** zu den Umsetzungen verwendet (je 400 mg; Ausführung sonst wie bei **5**; der NaHCO<sub>3</sub>-Ansatz benötigte 96 Stdn.). Gaschromatographische Analyse: Fraktometer F 6, 100 m Kapillarsäule 7 G 3 (Polypropylen-glykol), 55°, 1.0 ccm N<sub>2</sub>/Min. Retentionszeiten: Allyl-tert.-butyl-äther (Standard) 22.65, 13 26.1, **14** 43.8, **12** 51.5, **24** 57.1 Min.

*cis-5-Methoxy-2.2-dimethyl-penten-(3)* (**24**): *cis-2.2-Dimethyl-penten-(3)-ol-(5)*<sup>20)</sup>, dargestellt durch Hydrierung von *2.2-Dimethyl-pentin-(3)-ol-(5)*<sup>21)</sup> an Pd/CaCO<sub>3</sub>, wurde mit *Natriumamid*/Methyljodid nach der Vorschrift für **13** alkyliert und **24** durch präparative Gaschromatographie (Säule 0.3 × 300 cm, 20% Trikresylphosphat auf Kieselgur, 110°, 173 ccm H<sub>2</sub>/Min.) abgetrennt (verunreinigt mit ca. 5% **12**). (Mikro) Sdp. 110°.

NMR: 1.09 (s, 9 H); 3.24 (s, 3 H); 3.98 (d, *J* = 4.5 Hz, 2 H); 4.93–5.56 (m, *J*<sub>viny</sub> 12 Hz, 2 H) ppm.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O (128.2) Ber. C 74.94 H 12.58 Gef. C 75.19 H 13.01

*1-tert.-Butyl-allylosylat* (**22**): 350 mg (3 mMol) *2.2-Dimethyl-penten-(4)-ol-(3)* (vgl. Darstellung von **13**), 2 ccm Pyridin und 583 mg (3 mMol) *p-Toluolsulfochlorid* wurden wie bei **19** beschrieben umgesetzt; **22** wurde aus Pentan ausgefroren, Schmp. ca. 10°, Ausb. 280 mg (28%).

NMR: 0.89 (s, 9 H); 2.40 (s, 3 H); 4.52 (d, *J* = 7 Hz, 1 H); 4.86–5.98 (m, 3 H); 7.09 bis 7.78 (m, 4 H) ppm und Signale von *p*-Toluolsulfochlorid als Verunreinigung. Die Methanolyse (**24** Stdn.) erfolgte wie bei **19**, die gaschromatographische Analyse der Produkte wie bei **20** angegeben.

<sup>23)</sup> D. Y. Curtin und S. M. Gerber, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4052 (1952).