

Wolfgang Kirmse, Dieter Hasselmann und Ulrich Seipp

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

## Deuterierte Allyldiazonium-Ionen und Allylkationen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn) und der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 14. Oktober 1971)

Das endständig deuterierte Allylkation **6** wurde durch Ringöffnung des Cyclopropyldiazonium-Ions-2-d<sub>1</sub> (**4**) erzeugt; es zeigt bei der Reaktion mit Methanol  $k_H/k_D = 0.95$ . Allyldiazonium-Ion-3-d<sub>1</sub> (**10**), aus *N*-Nitroso-*N*-[3-d<sub>1</sub>-allyl]-harnstoff (**9**), und Allyldiazonium-Ion-1-d<sub>1</sub> (**11**), aus Vinyl Diazomethan und deuterierten Säuren, liefern dagegen Produkte mit stark unsymmetrischer Deuteriumverteilung. Variation des Lösungsmittels beeinflusst die Deuteriumverteilung nicht nachweisbar (<10%), wohl aber Zusatz des Solvens-Anions. Der Substituenten-Einfluß auf das Verhalten primärer Allyldiazonium-Ionen wird zusammenfassend diskutiert.

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

#### Deuterated Allyldiazonium Ions and Allyl Cations

The terminally deuterated allyl cation (**6**) has been generated by cleavage of cyclopropyldiazonium ion-2-d<sub>1</sub> (**4**); its reaction with methanol proceeds with  $k_H/k_D = 0.95$ . Allyldiazonium ion-3-d<sub>1</sub> (**10**), generated from *N*-nitroso-*N*-(3-d<sub>1</sub>-allyl)urea (**9**), and allyldiazonium ion-1-d<sub>1</sub> (**11**), generated from vinyl diazomethane and deuterated acids, afforded products with strongly asymmetric distributions of deuterium. Variation of the solvent has no measurable effect (<10%) on the deuterium distribution, in contrast to addition of the solvent anion. Substituent effects on the behavior of primary allyldiazonium ions are summarized.

In vorausgehenden Arbeiten haben wir das Verhalten 1(3)-substituierter Allylkationen und Allyldiazonium-Ionen bei der nucleophilen Substitution untersucht. Wir erhielten Aufschluß, inwieweit Allyldiazonium-Ionen unter direkter Substitution oder über Allylkationen als Zwischenstufe reagieren. Die verwendeten Substituenten bewirkten, daß 1- und 3-Stellung der Allylkationen mit Nucleophilen unterschiedlich rasch reagierten, teils infolge unsymmetrischer Ladungsverteilung (Phenyl, Methyl), teils infolge sterischer Effekte (tert.-Butyl). Es war daher wünschenswert, die Resultate an einem „möglichst symmetrischen“ Allylsystem zu überprüfen. Hierzu bieten sich deuterierte Allyldiazonium-Ionen und Allylkationen an.

Über den Reaktionsverlauf gibt in diesem Fall die Deuteriumverteilung in den Reaktionsprodukten Auskunft. Sie läßt sich NMR-spektroskopisch ermitteln, da die hier interessierenden Allylderivate klar getrennte Signale für  $-\text{CH}_2\text{X}$ ,  $=\text{CH}-$

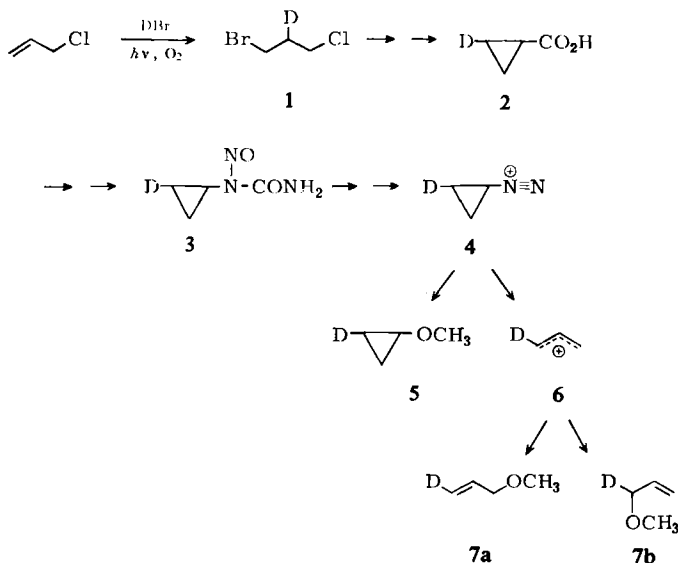
<sup>1)</sup> XII. Mitteil.: W. Kirmse und H. Urbach, Chem. Ber. 105, 840 (1972), vorstehend.

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

und  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ -Protonen aufweisen. Außer dem Intensitätsverhältnis ist auch die Kenntnis des gesamten Deuteriumgehalts erforderlich. Da während der Reaktion eine Verteilung des Deuteriums nur zwischen den Positionen 1 und 3 eintreten kann, ist grundsätzlich die Intensität des  $=\text{CH}-$  Signals als Bezugspunkt geeignet. Wegen der starken Aufspaltung dieses Signals ist seine Integration jedoch mit einem höheren Fehler behaftet als die der  $-\text{CH}_2\text{X}$  und  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ -Protonen. Daher empfiehlt es sich, die Deuteriumverteilung aus dem Intensitätsverhältnis der beiden  $\text{CH}_2$ -Signale und dem massenspektroskopisch bestimmten Deuteriumgehalt zu berechnen. Versuche, bei Methyl-allyl-äther die Deuteriumverteilung aus dem  $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2^+$ -Fragment ( $m/e$  45) des Massenspektrums zu ermitteln, wurden durch Umlagerungen des Molekül-Ions erschwert<sup>3)</sup>. Die Auswertung des Fragment-Ions war nur mit Hilfe von Modellverbindungen<sup>3)</sup> möglich und nicht genauer als die NMR-Methode.

### Alkalische Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-[2- $\text{d}_1$ -cyclopropyl]-harnstoff (3)

Zunächst war festzustellen, welcher Isotopie-Effekt bei der Reaktion eines 1(3)-deuterierten Allylkations **6** mit Nucleophilen auftritt. Das Allylkation **6** wurde wie in früheren Arbeiten<sup>1)</sup> durch Ringöffnung des Cyclopropyldiazonium-Ions **4** erzeugt. In 2-Stellung deuterierten *N*-Nitroso-*N*-cyclopropyl-harnstoff (**3**) erhielten wir durch *anti*-Markownikoff-Addition von DBr an Allylchlorid, Umwandlung von 1-Brom-3-chlor-propan-2- $\text{d}_1$  (**1**) in Cyclopropancarbonsäure-2- $\text{d}_1$  (**2**) nach Vorschriften für die



undeuterierte Verbindung<sup>4)</sup>, Curtius-Abbau und Nitrosierung. Die alkalische Spaltung von **3** in Methanol lieferte Methoxycyclopropan (**5**) und Methyl-allyl-äther (**7**), die durch präparative Gaschromatographie getrennt wurden. Ausbeuten und Deuteriumverteilung in **7** sind Tab. 1 zu entnehmen.

<sup>3)</sup> D. Hasselmann und W. Kirmse, Chem. Ber. **105**, 859 (1972), nachstehend.

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

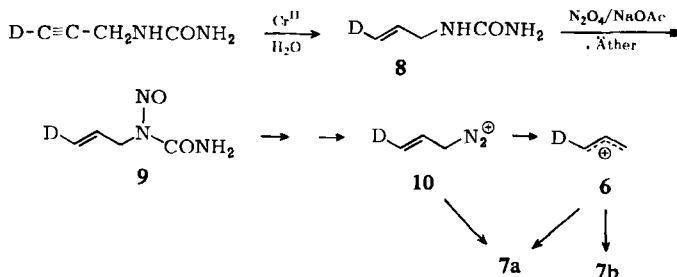
Tab. 1. Umsetzungen von 3 in Methanol, 20°

Base	Ausb. (%)		D-Gehalt (g-Atom/Mol)	7a/7b
	5	7		
KHCO <sub>3</sub>	8.4	70.6	0.80	0.93
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9.7	60.3	0.83	0.96

Das gefundene Verhältnis 7a/7b zeigt eine geringe Bevorzugung der deuterierten Position in 6 bei der Reaktion mit Methanol (die Abweichung der beiden Werte liegt innerhalb der Fehlergrenze von ca. 4%). Für den Übergang von sp<sup>2</sup> nach sp<sup>3</sup> findet man allgemein inverse sekundäre Isotopie-Effekte,  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} < 1$ <sup>5)</sup>. Der von uns beobachtete Wert ist von der gleichen Größenordnung wie der  $\gamma$ -Effekt einer cyclischen Allylumlagerung<sup>6)</sup>.

### Alkalische Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-[3-d<sub>1</sub>-allyl]-harnstoff (9)

Endständig deuterierten Allylharnstoff 8 erhielten wir aus Propargylharnstoff durch Austausch des Acetylen-Wasserstoffs in D<sub>2</sub>O/DONa und anschließende Reaktion mit Chrom(II)-sulfat<sup>7)</sup> bei pH 3.5 (unter diesen Bedingungen verläuft die Reduktion rasch gegenüber dem H/D-Austausch). Wie das NMR-Spektrum von 8 (in D<sub>2</sub>O) zeigt, stehen die beiden Vinylprotonen in *trans*-Stellung ( $J = 17$  Hz).



Tab. 2. Umsetzungen von 9 in Methanol, 20°

Base	Ausb. (%)	D-Gehalt	7a/7b
NaHCO <sub>3</sub>		0.93	3.65
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	79	0.91	4.10
0.5 <i>n</i> NaOCH <sub>3</sub>		0.97	5.05
1.0 <i>n</i> NaOCH <sub>3</sub>		0.97	5.25

Das bei alkalischer Spaltung von 9 erhaltene Verhältnis 7a/7b lag schon in schwach alkalischer Lösung wesentlich höher als das mit 3 gefundene und stieg mit wachsender Methylat-Konzentration weiter an (Tab. 2). Damit verhält sich 10 wie andere substituierte Allyldiazonium-Ionen (zusammenfassende Diskussion am Schluß der Ar-

<sup>5)</sup> E. A. Halevi, Progr. Phys. Org. Chem. **1**, 109 (1963).

<sup>6)</sup> K. D. McMichael, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2943 (1967).

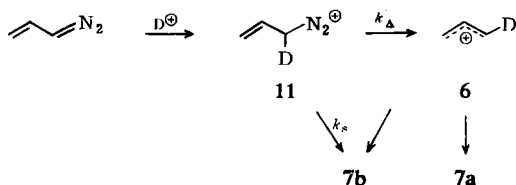
<sup>7)</sup> C. E. Castro und R. D. Stephens, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4358 (1964).

beit). Im Gegensatz zur Alkoholat-Konzentration hat das Lösungsmittel nur einen geringen Einfluß: eine Spaltung von **9** mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 2.2.2-Trifluor-äthanol ergab [2.2.2-Trifluor-äthyl]-allyl-äther mit 79% Vinyl-D und 21% Allyl-D (Verhältnis 3.7 gegenüber 4.1 in Methanol), obwohl Trifluoräthanol einen pK-Wert von 12.37 und einen Y-Wert<sup>8)</sup> von 1.045 aufweist<sup>9)</sup> (Methanol: pK = 15.5, Y = -1.09).

### Deuterolyse von Vinyldiazomethan

In alkalischer Lösung stehen aliphatische Diazonium-Ionen im Gleichgewicht mit dem Diazoalkan; auf diesem Weg kommt es in deuterierten Lösungsmitteln zum Austausch des  $\alpha$ -Wasserstoffs gegen Deuterium<sup>10)</sup>. Die Umsetzung von *N*-Nitroso-*N*-allyl-harnstoff in Deuteromethanol mit  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  führte zu Methyl-allyl-äther mit 0.2–0.25 g-Atom D/Mol; in stark alkalischer Lösung war der D-Einbau noch geringer. Wie Kontrollversuche bestätigen, wird Vinyldiazomethan unter diesen Bedingungen nur sehr langsam protoniert. Auf eine Untersuchung  $\alpha$ -deuterierter Allyldiazonium-Ionen in alkalischer Lösung mußte daher verzichtet werden.

Durch Umsetzung von Vinyldiazomethan mit deuterierten Säuren sind  $\alpha$ -deuterierte Allyldiazonium-Ionen (**11**) leicht zugänglich. In Deuteromethanol als Lösungsmittel und mit starken Säuren ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ ) entstanden ausschließlich die Methyl-allyl-äther **7a** und **7b** (Tab. 3). Das Verhältnis **7b/7a** sinkt von 5.0 bei  $-80^\circ$  auf 3.67 bei  $+64^\circ$  ab; dies entspricht etwa dem mit **9** gefundenen Verhältnis **7a/7b**. Die Temperaturabhängigkeit ist damit zu erklären, daß der unimolekulare Zerfall des Allyldiazonium-Ions ( $k_\Delta$ ) eine höhere Aktivierungsenergie besitzt als die direkte Reaktion mit dem Lösungsmittel ( $k_s$ ).



Wurde die Methanol-Konzentration durch Verdünnen mit Xylol herabgesetzt, so nahm der Anteil von **7a** erwartungsgemäß zu. Die Umsetzungen mit Deuterioschwefelsäure und Deuterotrifluoressigsäure gaben übereinstimmende Resultate, da die Anionen nicht an der Reaktion teilnehmen. Anders die Umsetzung mit Deuterioessigsäure: hier entstanden Allylacetat und Methyl-allyl-äther in vergleichbarer Menge. Die Deuteriumverteilung in beiden Produkten unterschied sich erheblich und zeigt, daß Allylkationen an der Bildung des Äthers stärker beteiligt sind als an der Bildung des Esters.

Setzte man Vinyldiazomethan in Xylol mit Deuterotrifluoressigsäure um, so erhielt man 50% Allyltrifluoacetat mit 35% Deuterium in der Vinyl-Stellung. Unter gleichen

<sup>8)</sup> E. Grunwald und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **70**, 846 (1948).

<sup>9)</sup> V. J. Shiner jr., W. Dowd, R. D. Fisher, S. R. Hartshorn, M. A. Kessick, L. Milakofsky und M. W. Rapp, J. Amer. chem. Soc. **91**, 4838 (1969).

<sup>10)</sup> W. Kirmse und G. Wächtershäuser, Liebigs Ann. Chem. **707**, 44 (1967); W. Kirmse und H. A. Rinkler, ebenda **707**, 57 (1967).

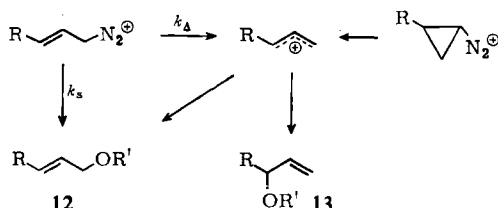


Tab. 4. Säurekatalysierte Umsetzung von Vinyl Diazomethan in wäßrig-organischer Lösung, 0°

Solvens (30 ccm)	Säure (mMol)	Produkt	Ausb. (%)	D-Gehalt (g-Atom/ Mol)	Allyl-D (%)	Vinyl-D (%)
DMF/D <sub>2</sub> O (1 : 1)	D <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20) CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> D (40)	Alkohol	43	0.90	81.6	18.4
		Alkohol	53	0.94	78	22
		Acetat	23	0.94	87	13
		Formiat	17	0.94	82	18
Diglyme/D <sub>2</sub> O (1 : 1)	D <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20) CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> D (40)	Alkohol		0.80	81.2	18.8
		Alkohol		0.95	79.5	20.5
		Acetat		0.98	86	14

### Diskussion der Ergebnisse

Auf Grund des bisher zusammengetragenen Materials kann man die Umsetzungen primärer Allyldiazonium-Ionen als Konkurrenz zweier Reaktionen interpretieren: Bildung eines delokalisierten Allylkations ( $k_{\Delta}$ ) und direkte Reaktion mit dem Lösungsmittel ( $k_s$ ).



Experimentell bestimmt wurde das Produktverhältnis 12/13 aus dem Allyldiazonium-Ion ( $x$ ) und aus dem Cyclopropyldiazonium-Ion ( $y$ ). Aus dem Reaktionsschema folgt:

$$x = \frac{k_s + \frac{y}{1+y} k_{\Delta}}{\frac{1}{1+y} \cdot k_{\Delta}} \qquad \frac{k_s}{k_{\Delta}} = \frac{x-y}{1+y}$$

Auf diese Weise berechnete Werte von  $k_s/k_{\Delta}$  sind in Tab. 5 zusammengestellt. Substituenteneffekte sollten sich vorwiegend auf  $k_{\Delta}$  auswirken (je mehr der Substituent das Allylkation stabilisiert, desto größer wird  $k_{\Delta}$ ) und  $k_s$  nur wenig beeinflussen. Z. B. wird die Solvolyse von Allylchlorid in Ameisensäure durch die Einführung einer  $\gamma$ -Methylgruppe um den Faktor 2000 beschleunigt, die S<sub>N</sub>2-Reaktion mit Äthylat dagegen nur um den Faktor 5<sup>12</sup>). Es ist daher plausibel, daß  $k_s/k_{\Delta}$  in der Reihenfolge R = Phenyl < Methyl < tert.-Butyl < D ansteigt. Beim Übergang von niedriger zu hoher Methylat-Konzentration nehmen die einzelnen  $k_s/k_{\Delta}$ -Werte zu, ohne daß sich die Reihenfolge ändert.

Wir begegnen bei den Reaktionen der Allyldiazonium-Ionen den gleichen Erscheinungen, die auch bei der Solvolyse von Allylhalogeniden und -tosylaten beobachtet

<sup>12</sup> A. Streitwieser jr., Solvolytic Displacement Reactions, McGraw Hill, New York 1962.

werden — jedoch in stark abgeschwächtem Ausmaß. Der leichte Austritt des Stickstoffs reduziert die Unterschiede in den Aktivierungsenergien konkurrierender Reaktionen<sup>13)</sup>.

Tab. 5. Umsetzungen 3-substituierter Allyldiazonium-Ionen in Methanol

Base	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$k_8/k_{\Delta}$ CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	D
NaHCO <sub>3</sub>	0.50	0.80	1.16	1.38
1.0 <i>n</i> NaOCH <sub>3</sub>	0.76	1.36	1.58	2.20

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung, Herrn Dr. U. Zahorszky und Herrn Dr. D. Müller für die Aufnahme von Massenspektren.

### Beschreibung der Versuche

*N*-Nitroso-*N*-[2-*d*<sub>1</sub>-cyclopropyl]-harnstoff (3): Aus 87 g (0.35 Mol) Phosphortribromid und 25 g (1.25 Mol) D<sub>2</sub>O wurde *D*Br entwickelt und mit einem Sauerstoffstrom unter Belichtung (Osram Vitalux 300 W) durch ein Gemisch von 76.5 g (1 Mol) Allylchlorid und 1 ccm D<sub>2</sub>O geleitet (Temp. 20–30°, Dauer 5 Stdn.). Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser, NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und nochmals Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Ausb. 85.8 g (54.5%) **1**, Sdp.<sub>59</sub> 65–67°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4830. Im NMR-Spektrum von **1** (60 MHz, CCl<sub>4</sub>, TMS als innerer Standard) sind die CH<sub>2</sub>-Triplets der un-deuterierten Verbindung bei 3.52 und 3.65 ppm durch Dubletts mit Feinstruktur (H-D-Kopplung) ersetzt.

Die Umwandlung von **1** in Cyclopropancarbonsäure-2-*d*<sub>1</sub> folgte den Vorschriften für die un-deuterierte Verbindung<sup>4)</sup>, ebenso Curtius-Abbau und Nitrosierung zu **3**<sup>14)</sup>.

Zur alkalischen Spaltung wurden 2.0 g (15.4 mMol) **3** mit einer Suspension von 1.62 g (16 mMol) KHCO<sub>3</sub> bzw. 2.21 g (16 mMol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 15 ccm Methanol bei 20° umgesetzt. Nach 18 Stdn. wurde mit 30 ccm Wasser verdünnt und viermal mit je 5 ccm Pentan ausgeschüttelt. Gaschromatographische Analyse: Fraktometer F 7, 2.5 m Säule mit 20% Trikresylphosphat auf Chromosorb P, 35°, 61 ccm Wasserstoff/Min., Retentionszeiten: *n*-Pentan 2.95, 7 9.5, **5** 11.4, Methanol 16.0 Min. Präparative Gaschromatographie: Säule 3 × 200 cm, 15% Polyglykol 20000 auf Kieselgur, 50°, 0.5 atü Helium.

*N*-Nitroso-*N*-[3-*d*<sub>1</sub>-allyl]-harnstoff (9): 13.0 g (0.13 Mol) Propargylharnstoff<sup>15)</sup> wurden zweimal in je 30 ccm D<sub>2</sub>O heiß gelöst und i. Vak. zur Trockene eingedampft, dann in 40 ccm D<sub>2</sub>O zu 600 ccm einer Chrom(II)-sulfat-Lösung getropft, die aus 250 g Chrom(III)-sulfat-hydrat und 65 g Zinkstaub bereitet und unter Stickstoff filtriert worden war<sup>16)</sup>. Nach dem Zutropfen (Farbumschlag Blau → Grün) wurde noch 15 Stdn. unter Stickstoff gerührt, mit Ammoniumsulfat gesättigt und i. Vak. bei 50° zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde 2 Tage i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und 24 Stdn. mit 200 ccm Essigester kontinuierlich extrahiert. Nach Abziehen des Essigesters erhielt man 10.3 g (77%) rohes **8**, Schmp. (aus Essigester) 82–83°.

NMR (60 MHz, in D<sub>2</sub>O, TMS als äußerer Standard): 3.8 (d mit Feinstruktur, *J* = 5 Hz, 2 H); 5.2 (dt, *J* = 17.5 und 1.5 Hz, 1.1 H); 5.95 (dt, *J* = 17.5, 5 und 1.5 Hz, 1 H) ppm.

<sup>13)</sup> A. Streitwieser jr., J. org. Chemistry **22**, 861 (1957).

<sup>14)</sup> W. Kirmse und H. Schütte, Chem. Ber. **101**, 1674 (1968).

<sup>15)</sup> K. Sato, Nippon Kagaku Zasshi **76**, 1404 (1955), C. A. **51**, 17760c (1957).

<sup>16)</sup> C. E. Castro, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3262 (1961).

Zu 5.2 g (52 mMol) **8** und 4 g wasserfreiem Natriumacetat in 300 ccm Äther wurden bei  $-6^{\circ}$  unter Rühren 3.5 ccm (57 mMol)  $N_2O_4$  in 50 ccm Äther getropft. Nach 2 Stdn. wurde filtriert, der Rückstand mit Äther ausgezogen, die vereinigten Ätherlösungen mit wenig  $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und ohne Erwärmen i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet, Ausb. 4.77 g (71 %) **9**, Schmp.  $79-80^{\circ}$  (Schmp. des nicht deuterierten *N*-Nitroso-*N*-allyl-harnstoffs<sup>17)</sup>:  $79^{\circ}$ ).

Zur alkalischen Spaltung wurden 2.58 g (20 mMol) **9** in 30 ccm *Methanol* zu 6.7 g (80 mMol)  $NaHCO_3$  bzw. 8.5 g (80 mMol)  $Na_2CO_3$  in 50 ccm *Methanol* getropft.

Bei Umsetzungen mit *Natriummethylat* wurden 2.16 g (40 mMol) bzw. 4.32 g (80 mMol) in 50 ccm *Methanol* vorgelegt, so daß die Lösung nach Zutropfen von 20 mMol **9** in 30 ccm *Methanol* 0.5*n* bzw. 1.0*n*  $NaOCH_3$  entsprach. Nach 15 Stdn. bei  $20^{\circ}$  war in allen Versuchen die Gasentwicklung beendet; man verdünnte mit 160 ccm Wasser, schüttelte dreimal mit je 20 ccm Cyclohexan aus, trocknete über Kaliumcarbonat und fraktionierte über eine 1-m-Drehbandkolonne (Teflonband). Die erste Fraktion von 0.5–1.0 ccm enthielt 10–20% **7** und konnte nach Ausschütteln mit  $D_2O$  (Entfernung von *Methanolresten*) direkt NMR-spektroskopisch untersucht werden. Zuverlässigere Resultate wurden nach gaschromatographischer Abtrennung von **7** erhalten (Varian 90-P 3, 3 m Trikresylphosphat-Säule,  $100^{\circ}$ , 160 ccm Helium/Min., Retentionszeiten: **7** 5.6 Min., Cyclohexan 8.5 Min.).

Die alkalische Spaltung von **9** (20 mMol) in 2.2.2-Trifluor-äthanol (25 ccm) mit  $Na_2CO_3$  (80 mMol) wurde durch Verdünnen mit Wasser (100 ccm) und Ausschütteln mit Pentan (3mal 10 ccm) aufgearbeitet. Die Hauptmenge des Pentans wurde an einer 1-m-Drehbandkolonne abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch getrennt (3 m Trikresylphosphat-Säule,  $58^{\circ}$ , 145 ccm Helium/Min., Retentionszeiten: Pentan 4.7 Min., [2.2.2-Trifluor-äthyl]-allyl-äther<sup>18)</sup> 25.1 Min.).

*Vinyldiazomethan*: Zu 6 g (0.26 g-Atom) *Natrium* in 100 ccm Diäthylenglykol (gelöst unter Erwärmen auf  $90^{\circ}$ ) tropfte man bei  $20^{\circ}$  und 15 Torr 6 g (46.5 mMol) *N*-Nitroso-*N*-allyl-harnstoff<sup>17)</sup> in 60 ccm Diäthylenglykol. Für die Umsetzungen in Xylol wurde das Diäthylenglykol mit 30 ccm *o*-Xylol überschichtet, das mit dem Vinyldiazomethan in die Kühlfalle (*Methanol/Trockeneis*) destillierte. In allen anderen Fällen wurde das Lösungsmittel (*Dimethylformamid*, *Diglyme*, *Deuteromethanol*) in der Kühlfalle vorgelegt. Soweit es sich um aprotische Lösungsmittel handelt, wurden die Vinyldiazomethan-Lösungen bei  $0^{\circ}$  durch Schütteln mit Lithiumhydrid von Hydroxylverbindungen befreit und filtriert. Sie enthielten ca. 20 mMol *Vinyldiazomethan* ( $N_2$ -Entwicklung bei der Umsetzung mit Säuren).

Umsetzungen in reinem *Deuteromethanol* (Tab. 3; 20 mMol *Vinyldiazomethan* in 5 ccm  $CH_3OD$  tropften zu 10 ccm  $CH_3OD$  + *Säure*) wurden wie für **3** angegeben aufgearbeitet. Bei Versuchen in Xylol wurde der Säureüberschuß mit festem Kaliumcarbonat neutralisiert, der Niederschlag abzentrifugiert und die Reaktionsprodukte durch fraktionierte Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne angereichert. 10–15 ccm vom Sdp.  $75-80^{\circ}$  wurden durch präparative Gaschromatographie (s. u.) getrennt. Zur Umsetzung in wäßrig-organischer Lösung tropften ca. 20 mMol *Vinyldiazomethan* in 10 ccm *Dimethylformamid* (*Diglyme*) zu 15 ccm  $D_2O$ , 10 ccm *Dimethylformamid* (*Diglyme*) und der in Tab. 4 angegebenen Säuremenge. Der Säureüberschuß wurde durch Rühren mit Kaliumcarbonat gebunden und die organische Phase gaschromatographisch untersucht. Zur präparativen Aufarbeitung wurden 15 ccm *o*-Xylol zugesetzt und die ersten 10–15 ccm Azeotrop mit einem Sdp.  $94-97^{\circ}$  abdestilliert.

<sup>17)</sup> J. Marx und L. Marx-Moll, Chem. Ber. **87**, 1499 (1954).

<sup>18)</sup> O. M. Steward und O. R. Pierce, J. org. Chemistry **26**, 2944 (1961).



Die organ. Phase des Destillats wurde über Natriumsulfat getrocknet und durch präparative Gaschromatographie weiter verarbeitet: Säule  $3 \times 200$  cm, 15% Polyglykol 20000 auf Kieselsäure,  $70^\circ$ , 0.5 atü Helium. Auf einer entsprechenden analytischen Säule ( $0.25 \times 250$  cm,  $70^\circ$ , 96 ccm Wasserstoff/Min.) betragen die Retentionszeiten: *n*-Pentan 0.5, *Methyl-allyl-äther* 1.0, *Trifluoressigsäure-allylester* 1.4, *Ameisensäure-allylester* 3.7, *Essigsäure-allylester* 5.3, *Allylalkohol* 8.7 und *o*-Xylol 14.5 Min.

**Bestimmung der Deuteriumverteilung:** Alle Substanzen wurden als 20–30proz. Lösung in  $\text{CCl}_4$  mit den Varian-Geräten A 60 und A 60D vermessen. Aus 8–10 Integralen wurden Mittelwerte gebildet; der mittlere Fehler betrug 3–5%. Um die Deuteriumverteilung aus den NMR-Spektren zu entnehmen (Methode A) wurde die Intensität des 2-H-Signals ( $m$ ) mit den Intensitäten der Vinyl- $\text{CH}_2$ -Gruppe ( $v$ ) und der Allyl- $\text{CH}_2$ -Gruppe ( $a$ ) verglichen. Der Deuteriumgehalt der Vinyl- $\text{CH}_2$ -Gruppe ist dann  $2-v/m$ , der Deuteriumgehalt der Allyl- $\text{CH}_2$ -Gruppe  $2-a/m$ . Systematische Fehler der Integration können berücksichtigt werden, indem man die undeutlierte Verbindung unmittelbar vor oder nach der deuterierten vermischt. Bei Allylalkohol wurde die Deuteriumverteilung ausschließlich nach Methode A ermittelt, da der Deuteriumgehalt nicht massenspektrometrisch ermittelt werden konnte. Massenspektren wurden mit den Geräten Atlas CH 4 und Varian-MAT CH 5 aufgenommen. Bei allen hier untersuchten Allylderivaten, ausgenommen Allylalkohol, konnte durch Herabsetzen der Elektronenenergie der (M–1)-Peak unterdrückt und der Deuteriumgehalt ( $d$ ) bestimmt werden. Eine einfache Rechnung ergibt für den Deuteriumgehalt der

Vinyl- $\text{CH}_2$ -Gruppe	Allyl- $\text{CH}_2$ -Gruppe
$2 \left( \frac{a}{v} - 1 \right) + d$ <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> $\frac{a}{v} + 1$	$2 - \frac{a}{v} (2 - d)$ <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> $\frac{a}{v} + 1$

Hier geht außer  $d$  das Intensitätsverhältnis  $a/v$  ein, das sich nach unserer Erfahrung wesentlich besser reproduzieren läßt als  $a/m$  und  $v/m$ . Nach dieser Methode B wurden die meisten Daten der Tab. 1–4 ermittelt.

Speziell für *Methyl-allyl-äther* konnte die Deuteriumverteilung aus dem D-Gehalt des Fragment-Ions  $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$  ( $m/e$  45) entnommen werden. Umlagerungen des Molekül-Ions bewirken zwar, daß auch bei **7a** dieses Fragment nicht deuteriumfrei ist und bei **7b** einen Teil des Deuteriums verliert<sup>3)</sup>. Sind aber die Massenspektren von reinem **7a** und **7b** bekannt<sup>3)</sup>, so läßt sich das Spektrum einer Mischung **7a** + **7b** analysieren. Es zeigte sich, daß diese Methode C nicht genauer war als Methode B. Für die drei ersten Versuche der Tab. 3 ist die nach verschiedenen Methoden ermittelte Deuteriumverteilung in Tab. 6 zusammengestellt. Die Werte machen deutlich, daß geringe Änderungen (<10%) in der Deuteriumverteilung nicht zuverlässig erfaßt werden können.

Tab. 6. Deuteriumverteilung des *Methyl-allyl-äthers* aus Vinyl Diazomethan/ $\text{CH}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{SO}_4$

Temp.	A	Methode B	C
–80°	18.3	16.7	16.6
0°	20.7	19.9	21.6
+64°	25.8	21.4	21.2