

Desaminierungsreaktionen, 21¹⁾

Umsetzungen aliphatischer Diazonium-Ionen mit Aminen

Wolfgang Kirmse* und Ulrich Seipp

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum, D-4630 Bochum, Postfach 2148

Eingegangen am 10. September 1973

Aliphatische Diazonium-Ionen reagieren mit Dimethylamin unter Bildung von *N,N*-Dimethylalkylaminen. Im Vergleich zu den früher untersuchten Umsetzungen der Diazonium-Ionen mit Alkoholen verhält sich Dimethylamin als schwach polares und stark nucleophiles Lösungsmittel. Umlagerungen von Alkyl-, Allyl- und Cyclopropyldiazonium-Ionen werden unterdrückt, die Konfigurationsumkehrung bei 1-Phenyläthyldiazonium-Ionen erhöht. Die Substitution von *trans*- und *cis*-2-Methylcyclopropyldiazonium-Ionen (34 und 35) ergab nahezu identische Gemische von *trans*- und *cis*-Dimethyl(2-methylcyclopropyl)amin (37 und 38); sie verläuft wahrscheinlich über ein Cyclopropylkation (36). Neben der Substitution zeigen Cyclopropyldiazonium-Ionen auch Azokupplung zu 1-Cyclopropyl-3-alkyltriazenen (39, 40); aus Methyl- und Isobutyldiazonium-Ionen wurden unter den gleichen Bedingungen keine Triazene erhalten.

Deamination Reactions, 21¹⁾

Reactions of Aliphatic Diazonium Ions with Amines

Aliphatic diazonium ions react with dimethylamine to give *N,N*-dimethylalkylamines. As compared to previously studied reactions of the diazonium ions with alcohols, dimethylamine behaves as a weakly polar and strongly nucleophilic solvent. The rearrangements of alkyl-, allyl-, and cyclopropyldiazonium ions are minimized; the configurational inversion of 1-phenylethyldiazonium ions is increased. The substitution of *trans*- and *cis*-2-methylcyclopropyldiazonium ions (34 and 35) afforded nearly identical mixtures of *trans*- and *cis*-dimethyl(2-methylcyclopropyl)amine (37 and 38), probably by way of a cyclopropyl cation (36). In addition to substitution, cyclopropyldiazonium ions undergo azo coupling to afford 1-cyclopropyl-3-alkyltriazenes (39, 40). No triazenes were obtained from methyl- and isobutyldiazonium ions under identical conditions.

Die alkalische Spaltung von Nitrosoacylaminen eignet sich zum Studium von Desaminierungsreaktionen in stark nucleophilen Medien. Erster Schritt dieser Reaktionsfolge (Gl. 1) ist die Ablösung des Acylrests durch eine Base (B) unter Bildung von Alkyldiazoaten, die aus aprotischen Lösungsmitteln in Form ihrer Alkalisalze isoliert werden können²⁻⁵⁾. In protischen Lösungsmitteln erfolgt in der Regel rasche

¹⁾ 20. Mittel.: W. Kirmse und A. Engelmann, Chem. Ber. 106, 3086 (1973).

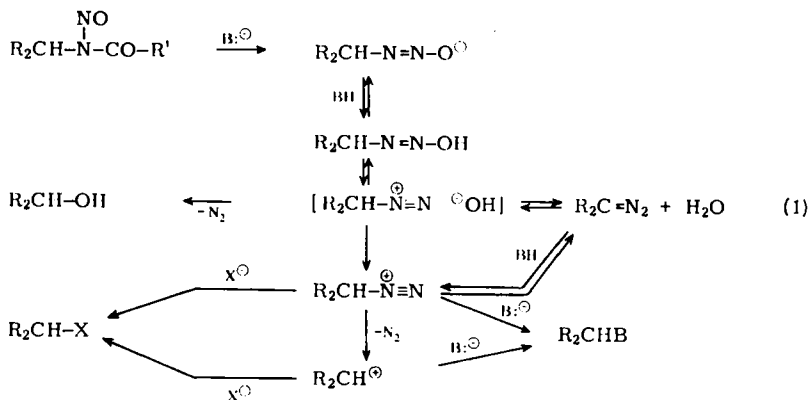
²⁾ A. Hantzsch und M. Lehmann, Ber. Deut. Chem. Ges. 35, 897 (1902).

³⁾ E. Müller, W. Hoppe, H. Hagenmaier, H. Haiss, R. Huber, W. Rundel und H. Suhr, Chem. Ber. 96, 1712 (1963).

⁴⁾ T. K. Tandy und W. M. Jones, J. Org. Chem. 30, 4257 (1965).

⁵⁾ R. A. Moss, J. Org. Chem. 31, 1082 (1966).

Protonierung zum Diazohydroxid und Diazonium-Ion, jedoch läßt sich die Diazoat-Stufe auch unter protischen Bedingungen durch geeignete Funktionen innerhalb des gleichen Moleküls abfangen⁶⁻⁸).



Zerfall des Diazohydroxids kann in einem Ionenpaar-Prozeß Alkohole liefern. Hinweise hierauf ergaben sich bei der Hydrolyse von 2-Octyldiazoat mit ¹⁸O-markiertem Wasser⁹) und bei der Alkohololyse von 1-Phenyläthyldiazoat¹⁰). Quantitativ spielt dieser Reaktionsweg keine bedeutende Rolle. Wichtigster Ort der Reaktionsverzweigung ist das Alkyldiazonium-Ion, welches Deprotonierung zum Diazoalkan, „direkte“ Substitution und Zerfall in Stickstoff und Carbokationen erfahren kann. Der Beitrag dieser verschiedenen Reaktionswege zur Produktbildung ist stark von der Struktur des Alkylrests und von den Reaktionspartnern abhängig. Als nucleophile Partner reagieren neben dem Lösungsmittel und der Base auch zugesetzte Anionen wie Azid, Halogenide und Boranat mit aliphatischen Diazonium-Ionen bzw. Carbokationen.

Gegenstand dieser Arbeit sind die Reaktionen aliphatischer Diazonium-Ionen mit Aminen; im Hinblick auf die Trennung und Zuordnung der Reaktionsprodukte wurde vorwiegend Dimethylamin verwendet. Dimethylamin sollte auf Grund seiner geringen Acidität ($pK \approx 33$) nicht zur Protonierung eines Alkyldiazoats fähig sein. Messungen der Basenstärke von Alkyldiazoaten liegen nicht vor, doch ist auf Grund qualitativer Befunde⁴⁻⁸) wahrscheinlich, daß sie im Bereich der Alkoholate liegt. Eine Protonierung von Alkyldiazoaten in Dimethylamin ist dennoch denkbar: 1) wenn das Amin

⁶) A. Padwa, N. C. Das und D. Eastman, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5178 (1969); A. Padwa, P. Cimiluca und D. Eastman, J. Org. Chem. **37**, 805 (1972).

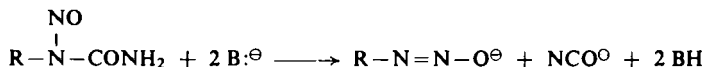
⁷) D. J. Northington und W. M. Jones, Tetrahedron Lett. **1971**, 317; J. Org. Chem. **37**, 693 (1972).

⁸) W. Kirmse, A. Engelmann und J. Heese, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 625 (1973); Chem. Ber. **106**, 3073 (1973).

⁹) R. A. Moss und S. M. Lane, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5655 (1967); R. A. Moss, D. W. Reger und E. M. Emery, ebenda **92**, 1366 (1970).

¹⁰) W. Kirmse und H. Arnold, Chem. Ber. **103**, 3722 (1970); R. A. Moss und M. J. Landon, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5755 (1970).

nicht absolut trocken ist; 2) wenn Nitrosoharnstoffe als Ausgangsmaterial dienen. In diesem Fall verläuft die Nitrosoacylamin-Spaltung nach folgendem Schema^{11, 12)}:

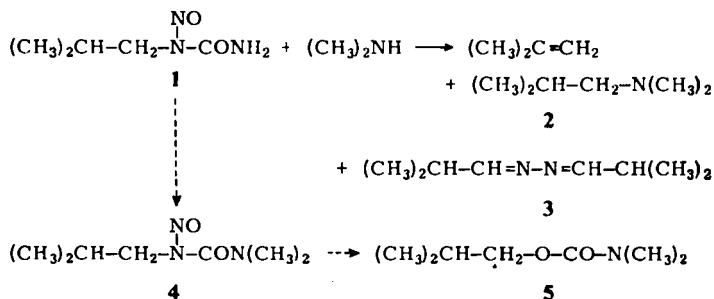


Es werden zwei Äquivalente Säure (BH) frei, die zur anschließenden Protonierung des Diazoats verfügbar sind. Wie die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, finden Desaminierungsreaktionen auch in „reinen“ Aminen statt, allerdings mit schlechten Ausbeuten. Durch Zusatz von Methanol werden die Ausbeuten erheblich gesteigert.

Aliphatische Amine sind schwach polare Lösungsmittel (*DK* von Dimethylamin: 6.3 bei 0°C). Die Nucleophilie aliphatischer Amine gegenüber verschiedenen Kationen liegt zwischen der von Methanol und Methylat¹³⁾ ($N_+ = \log k_n/k_{\text{H}_2\text{O}}$ für CH_3OH 0.5, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 4.88, CH_3O^- 7.5). Der Einfluß dieser Eigenschaften auf die Umsetzung mit aliphatischen Diazonium-Ionen wird im folgenden untersucht.

Isobutyl- und *sec*-Butyldiazonium-Ionen

Die Umsetzung von *N*-Isobutyl-*N*-nitrosoharnstoff (**1**) mit Dimethylamin/Diäthyläther oder Dimethylamin/Diglyme bei -6°C ergab 13% Olefine (vorwiegend Isobuten), 21% *N,N*-Dimethylisobutylamin (**2**), 12% Isobutyraldehyd-azin (**3**) und 13% *N,N*-Dimethylcarbamidsäure-isobutylester (**5**). Die drei erstgenannten Produkte entstehen aus dem Isobutyldiazonium-Ion durch Eliminierung, Substitution und Deprotonierung. Azine sind häufig Endprodukte der aprotischen Zersetzung von Diazoalkanen¹⁴⁾. Die Bildung von **3** kann daher auf primär entstandenes Diazoisobutan zurückgeführt werden. Wir vermuten, daß der Weg zu **5** über einen Austausch der NH_2 -Gruppe in **1** gegen $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ führt (Mechanismen, die einen solchen Austausch durch Angriff an der $\text{N}=\text{O}$ -Gruppe formulieren, vgl. loc. cit.⁴⁾). Im Gegensatz zu **1** wird **4** durch Basen nicht oder nur sehr langsam gespalten¹¹⁾ und dürfte bei der Aufarbeitung nach dem Vorbild anderer Nitrosoacylamine¹⁵⁾ thermisch in **5** übergehen.



¹¹⁾ W. Kirmse und G. Wächtershäuser, Liebigs Ann. Chem. **707**, 44 (1967).

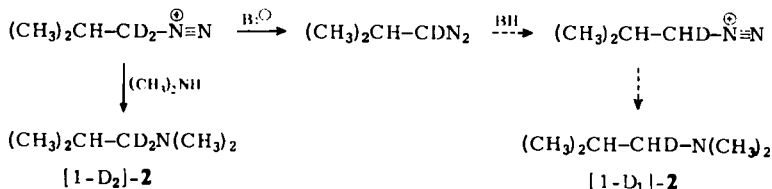
¹²⁾ S. M. Hecht und J. W. Kozarich, Tetrahedron Lett. **1972**, 5147; J. Org. Chem. **38**, 1821 (1973).

¹³⁾ C. D. Ritchie und P. O. I. Virtanen, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 1882 (1973).

¹⁴⁾ W. Kirmse, Carbene Chemistry, Second Edition, S. 26, 27, 415–417, Academic Press, New York 1971.

¹⁵⁾ E. H. White und D. J. Woodcock in S. Patai, The Chemistry of the Amino Group, S. 440ff., Interscience Publishers, London 1968.

Die Bildung von 3 aus 1 und Dimethylamin wirft die Frage auf, ob sich unter den Reaktionsbedingungen ein Gleichgewicht zwischen Diazonium-Ion und Diazoalkan einstellt (Gl. 1), wie es in alkalisch-protischen Lösungsmitteln nachgewiesen wurde^{11, 16}. Wir setzten daher *N*-[1-D₂]isobutyl-*N*-nitrosoharnstoff (<5% 1-D₁) analog um und erhielten vorwiegend [1-D₂]-2 (89.5%) neben wenig [1-D₁]-2 (10.5%). Die Deprotonierung des Isobutyldiazonium-Ions zu Diazoisobutan verläuft demnach in Dimethylamin weitgehend irreversibel.



Das auffallendste Resultat der Umsetzung von 1 mit Dimethylamin ist das Fehlen von *sec*-Butyl- und *tert*-Butylderivaten unter den Reaktionsprodukten. Bei alkalischer Spaltung von 1 in alkoholischer Lösung hatte man Methylwanderung und Wasserstoff-Verschiebung beobachtet¹⁷. Um den Anschluß an diese Versuche zu gewinnen, wurde 1 mit Mischungen von Methanol und Dimethylamin umgesetzt (Tab. 1).

Tab. 1. Substitutionsprodukte aus Isobutyldiazonium-Ionen

	Produkte	% Ausb.	iso-	R <i>sec</i> -	<i>tert</i> -Butyl
1 + (CH ₃) ₂ NH/Äther, -6°C	R-N(CH ₃) ₂	21	100	—	—
1 + (CH ₃) ₂ NH/CH ₃ OH (1:1) ^{a)} , 0°C	R-N(CH ₃) ₂	38	96.3	2.5	1.2
	R-OCH ₃	25	67	8	2.5
1 + CH ₃ OH/CH ₃ OLi (1 Äquiv.), 0°C ¹⁷⁾	R-OCH ₃	70	49	10	41
1 + (CH ₃) ₃ COH/(CH ₃) ₃ COLi, 0°C ¹⁷⁾	R-OC(CH ₃) ₃	nicht best.	54	21	25
(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ NH ₂ + NaNO ₂ /aq. HClO ₄ , 25°C ¹⁷⁾	R-OH	nicht best.	18	11	71

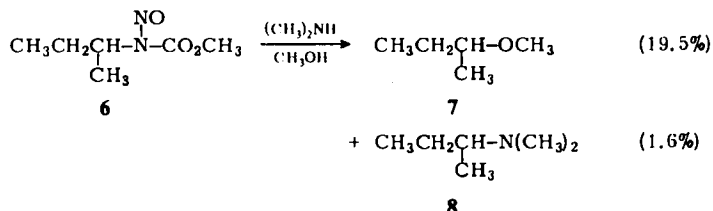
^{a)} Molverhältnis. Da 1 in Methanol zu einer Methanol/Dimethylamin-Mischung getropft wurde, war das Verhältnis anfangs etwas größer, am Ende der Reaktion etwas kleiner als 1:1 (vgl. exp. Teil).

Obwohl hier Äther und Amine nebeneinander gebildet wurden, nahm die Amin-Ausbeute gegenüber „reinem“ Dimethylamin zu, da die Nitrosoacylamin-Spaltung nach Gl. (1) nun glatter verläuft. Ferner entstanden kleine Mengen an *N,N*-Dimethyl-*sec*-butyl- und -*tert*-butylamin. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit der geringen Polarität und hohen Nucleophilie des Dimethylamins und setzen eine Tendenz fort, die sich bereits in der Reihe Wasser, Methanol, *tert*-Butylalkohol feststellen ließ¹⁷⁾. Mit abnehmender Polarität und zunehmender Nucleophilie nimmt nicht nur die Umlagerungstendenz ab, sondern auch das Verhältnis *sec*-Butyl/*tert*-Butyl zu. Die Produktbildung wird zunehmend durch die Konformation des Ausgangsmaterials bestimmt, die eine Methylwanderung begünstigt (im energieärmsten Konformer des Isobutyldiazonium-Ions nehmen Methyl- und Diazonium-Gruppe *anti*-Stellung ein).

16) W. Kirmse und H. A. Rinkler, Liebigs Ann. Chem. **707**, 57 (1967).

17) W. Kirmse und H. A. Rinkler, Sitzungsber. der Ges. zur Beförderung der ges. Naturwissensch. Marburg **83/84**, 547 (1962); H. A. Rinkler, Dissertation Univ. Marburg 1964.

Zur Bestätigung dieser Befunde wurde *N*-*sec*-Butyl-*N*-nitrosocarbamidsäuremethylester (**6**) mit Dimethylamin/Methanol (1:1) umgesetzt. Neben Olefinen entstanden 19.5% 2-Methoxybutan (**7**) und 1.6% *N,N*-Dimethyl-*sec*-butylamin (**8**). In Dimethylamin/Äther wurden 9.1% **8** erhalten. Ein Vergleich der Ausbeuten und Produktverhältnisse mit Tab. 1 zeigt, daß *sec*-Butyldiazonium-Ionen bzw. *sec*-Butylkationen von Dimethylamin deutlich schwieriger substituiert werden als Isobutyldiazonium-Ionen.



Der Einfluß des Mediums auf die Zusammensetzung der Eliminierungsprodukte ist wesentlich geringer, obwohl auch hier ein Trend zugunsten von 1-Buten und einem höheren *cis/trans*-Verhältnis festzustellen ist (Tab. 2).

Tab. 2. Alkene aus *sec*-Butyldiazonium-Ionen

	Produktverteilung (%)		
	1-Buten	<i>trans</i> -2-Buten	<i>cis</i> -2-Buten
6 + (CH ₃) ₂ NH/Äther	35	44	21
6 + (CH ₃) ₂ NH/CH ₃ OH	33	47	20
<i>sec</i> -Butylamin + HNO ₂ /H ₂ O ¹⁸⁾	25	56	19

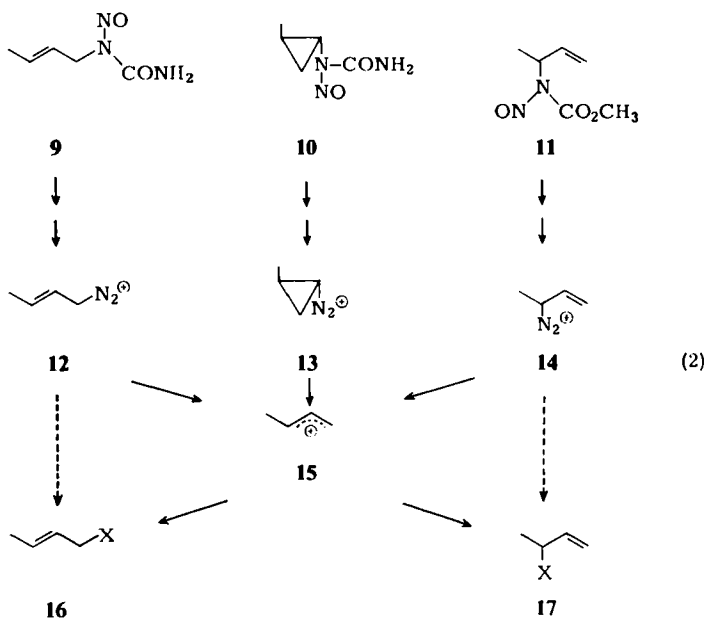
Methylallyldiazonium-Ionen

Die Reaktionen 1- und 3-substituierter Allyldiazonium-Ionen wurden in früheren Arbeiten¹⁹⁾ eingehend diskutiert. Aus dem 1-Methylallyldiazonium-Ion (**14**) entstanden in Methanol die Äther **16** und **17** (X = OCH₃) in einem Mengenverhältnis, das von der Methylat-Konzentration nahezu unabhängig war. Der Zerfall des *trans*-2-Methylcyclopropyldiazonium-Ions (**13**) lieferte ähnliche Resultate. Hieraus wurde geschlossen, daß ein S_N2-Mechanismus bei **14** keine wesentliche Rolle spielt. Die bevorzugte Bildung von **16** (X = OCH₃) aus dem 3-Methylallyldiazonium-Ion (**12**) und das mit wachsender Methylat-Konzentration zunehmende Verhältnis **16/17** wiesen dagegen auf eine S_N2-Beteiligung bei **12** hin^{19b)}.

Wir prüften nun, ob sich die Umsetzungen von **12** und **14** mit Dimethylamin in dieses Schema einordnen. **13** konnte nicht zum Vergleich herangezogen werden, da es mit Dimethylamin ausschließlich Cyclopropan-Derivate liefert (s. u.). Wie die Ergebnisse in Tab. 3 zeigen, war das Verhältnis der Amine **16/17** (X = N(CH₃)₂) aus **9**

¹⁸⁾ A. Streitwieser jr. und W. D. Schaeffer, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2888 (1957).

¹⁹⁾ ^{19a)} W. Kirmse und H. Schütte, Chem. Ber. **105**, 824 (1972). — ^{19b)} W. Kirmse und H. J. Urbach, ebenda **105**, 832, 840 (1972). — ^{19c)} W. Kirmse, D. Hasselmann und U. Seipp, ebenda **105**, 850 (1972).



Tab. 3. Umsetzungen von 9 und 11

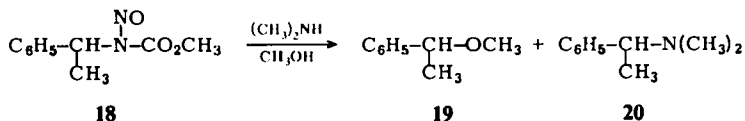
Reaktion	Produkte (X)	% Ausb.	16	17
9 + (CH ₃) ₂ NH/Äther, -5°C	N(CH ₃) ₂	28	85	15
9 + (CH ₃) ₂ NH/CH ₃ OH (3:1), -5°C	N(CH ₃) ₂	19	84	16
	OCH ₃	12	73	27
9 + 0.5 N NaOCH ₃ , 22°C ^{19b)}	OCH ₃	77	73	27
11 + (CH ₃) ₂ NH/Äther, -5°C	N(CH ₃) ₂	14	11.5	88.5
11 + (CH ₃) ₂ NH/CH ₃ OH (3:1), -5°C	N(CH ₃) ₂	8	15.5	84.5
	OCH ₃	10	25	75
11 + 0.5 N NaOCH ₃ , 22°C ^{19b)}	OCH ₃	58	25.6	74.4

höher als das Verhältnis der entsprechenden Äther **16/17** (X = OCH₃). Dieser Effekt wurde sowohl bei Umsetzungen in „reinem“ Dimethylamin wie auch im Dimethylamin/Methanol-Gemisch (3:1) beobachtet, in dem Amine und Äther in Konkurrenzreaktionen entstehen. Unter diesen Bedingungen entstanden **16** und **17** (X = OCH₃) im gleichen Verhältnis wie in 0.5 N NaOCH₃. Mit **11** als Ausgangsmaterial war das Verhältnis der Amine **16/17** (X = N(CH₃)₂) niedriger als das Verhältnis der entsprechenden Äther (X = OCH₃). Ob eine direkte Substitution an der Amin-Bildung beteiligt ist, läßt sich nicht eindeutig sagen. Da **10** keine Allylamine gibt, fehlen uns Angaben darüber, in welchem Verhältnis 1- und 3-Stellung eines freien Methylallylkations (**15**) durch Dimethylamin angegriffen werden.

1-Phenyläthyldiazonium-Ionen

Die alkalische Spaltung von (*S*)-*N*-Nitroso-1-phenyläthylcarbamidsäure-methylester (**18**) in Methanol ergab 1-Methoxy-1-phenyläthan (**19**) mit 60% Inversion (40% Retention). Das Ausmaß der Inversion war von der Methylat-Konzentration unabhängig, wurde jedoch durch Zusatz von 1,2-Dimethoxyäthan und von Lithiumperchlorat vermindert¹⁰. Diese Ergebnisse schließen einen S_N2-Mechanismus aus und werden am besten durch ein unsymmetrisch solvatisiertes 1-Phenyläthylkation erklärt. Das stärker nucleophile Azid-Ion reagierte mit **18** zu 1-Phenyläthylazid mit 74% Inversion.

In Dimethylamin/Methanol ergab **18** ebenfalls **19** (15.5%) und *N,N*-Dimethyl-1-phenyläthylamin (**20**) (10%). Als weitere Produkte wurden Styrol, 1-Phenyläthanol und Acetophenon nachgewiesen, die auch bei der Umsetzung von **18** mit „reinem“ Dimethylamin und mit Methanol/Methylat anfielen. Styrol ist das erwartete Eliminierungsprodukt, 1-Phenyläthanol entsteht wahrscheinlich durch Zerfall des Diazohydroxids (Gl. 1)¹⁰ und Acetophenon aus 1-Phenyldiazoäthan durch Oxidation²⁰.



Tab. 4. Umsetzungen von **18**

Reaktion	19		20			
	% Ausb.	[α] _D ²⁵	% Inv. ^{a)}	% Ausb.	[α] _D ²⁵	% Inv. ^{a)}
18 + (CH ₃) ₂ NH/Äther, -5°C	—	—	—	33	45.1°	81.7
18 + (CH ₃) ₂ NH/CH ₃ OH (5:3), -5°C	15.5	39.2°	66.3	10	34.9°	74.5
18 + 0.1 N NaOCH ₃ , 25°C	69	23.6°	59.8	—	—	—

a) Inversion + Retention = 100.

Wie Tab. 4 zeigt, wird bei der Reaktion von 1-Phenyläthyldiazonium-Ionen mit Dimethylamin zu **20** mehr Konfigurationsumkehrung beobachtet als bei der gleichzeitig ablaufenden Reaktion mit Methanol zu **19**. In „reinem“ Dimethylamin steigt das Ausmaß der Inversion noch weiter an. Dies entspricht der abnehmenden Umlagerung bei Isobutyl- und Methylallyldiazonium-Ionen. Für die erhöhte Stereospezifität der Bildung von **19** in Dimethylamin/Methanol im Vergleich zu Methanol/Methylat ist u. a. die niedrigere Temperatur des hier beschriebenen Versuchs verantwortlich.

Cyclopropyldiazonium-Ionen

1. Substitutionsprodukte

In alkoholischer Lösung zerfallen Cyclopropyldiazonium-Ionen unter Bildung von Cyclopropyl- und Allyläthern²¹. Die Umsetzung von *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharn-

²⁰) P. D. Bartlett und T. G. Traylor, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3408 (1962).

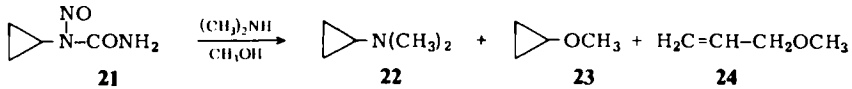
²¹) W. Kirmse und H. Schütte, Chem. Ber. **101**, 1674 (1968); H. Schütte, Dissertation Univ. Marburg 1966.

stoff (**21**) mit Dimethylamin ergab ausschließlich *N,N*-Dimethylcyclopropylamin (**22**). In Dimethylamin/Methanol (2:1) wurde neben **22** auch Cyclopropylmethyläther (**23**) gefunden. Bei höherem Methanol-Anteil trat auch Allylmethyläther (**24**) auf (Tab. 5); *N,N*-Dimethylallylamin war nicht nachzuweisen.

Tab. 5. Umsetzungen von **21**

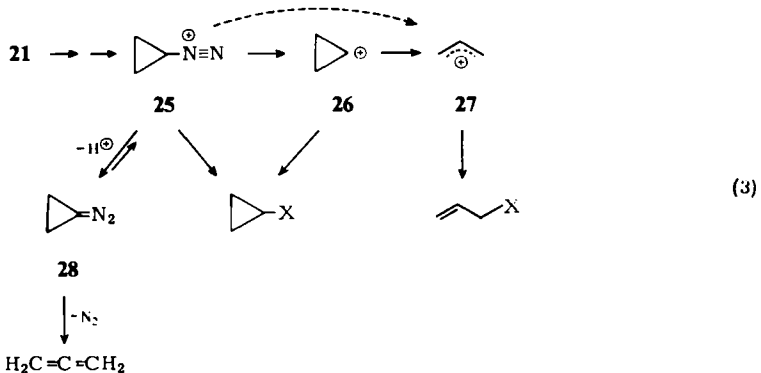
Reaktion	% Ausb.	22	23	24
21 + (CH ₃) ₂ NH/Äther, -8°C	19	100	—	—
21 + (CH ₃) ₂ NH/CH ₃ OH (2:1), 0°C	23	64	36	—
21 + (CH ₃) ₂ NH/CH ₃ OH (1:2), 0°C	20		94 ^{a)}	6
21 + (CH ₃) ₂ NH/CH ₃ OH (1:6), 0°C	20		84 ^{a)}	16
21 + CH ₃ OH/CH ₃ ONa (2 Äquivv.), 20°C ²¹⁾	35	—	83	17

a) **22** + **23**, zum Problem der Trennung vgl. exp. Teil.



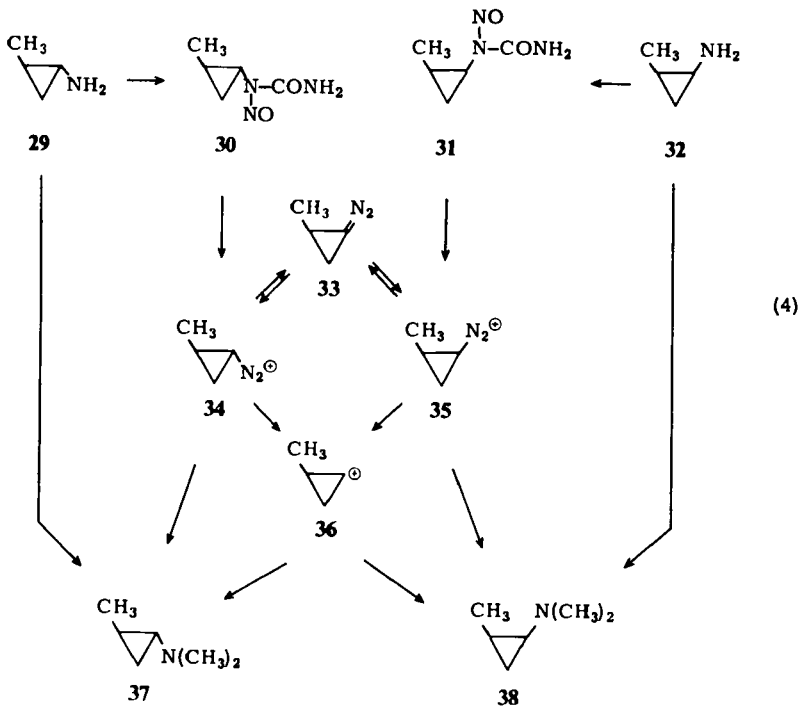
Wie Tab. 5 zeigt, wird die Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung durch zunehmende Nucleophilie und abnehmende Polarität des Mediums unterdrückt. Dies kann entweder durch das Abfangen von Cyclopropyldiazonium-Ionen (**25**) oder durch das Abfangen von Cyclopropylkationen (**26**) erklärt werden, falls letztere Zwischenstufen der Umwandlung von **25** in Allylkationen (**27**) sind (Gl. 3). Stereochemische Untersuchungen machten für 2-Phenylcyclopropyldiazonium-Ionen einen zweistufigen Mechanismus der Ringöffnung wahrscheinlich²¹⁾, während bei Bicyclo[3.1.0]hexyl- und Bicyclo[5.1.0]octyldiazonium-Ionen ein Synchronprozeß vorherrscht²²⁾.

Um zwischen den alternativen Reaktionen **25** → **22** oder **26** → **22** zu unterscheiden, wurde die Umsetzung von *cis*- und *trans*-Methylcyclopropyldiazonium-Ionen mit Dimethylamin untersucht. Aus *cis*- und *trans*-2-Methylcyclopropancarbonsäure



22) W. Kirmse und F. Scheidt, Chem. Ber. 103, 3711 (1970).

erhielt man durch Hofmann-Abbau die Amine **29** und **32**. Hieraus wurden einerseits die Nitrosoharnstoffe **30** und **31**, andererseits durch Leuckart-Reaktion die erwarteten Reaktionsprodukte **37** und **38** dargestellt. Aus **30** erhielten wir **37** und **38** im Verhältnis 62:38, aus **31** im Verhältnis 57:43. Die fehlende Stereospezifität der Produktbildung schließt eine direkte Substitution der primär gebildeten, stereoisomeren 2-Methylcyclopropyldiazonium-Ionen **34** und **35** aus. Sie verlangt entweder ein 2-Methylcyclopropylkation (**36**) als gemeinsame Zwischenstufe, oder eine rasche Äquilibrierung der isomeren Diazonium-Ionen **34** und **35** über die Diazoverbindung **33**. Um die Möglichkeit der Äquilibrierung zu prüfen, setzten wir *N*-[1-D]Cyclopropyl-*N*-



nitrosoharnstoff ([1-D]-**21**) (>97% D) mit Dimethylamin/Diglyme um und erhielten *N,N*-Dimethyl-[1-D]cyclopropylamin ([1-D]-**22**) mit <2% D. Der vollständige Austausch des Deuteriums gegen Wasserstoff zeigt eine rasche Gleichgewichtseinstellung zwischen Cyclopropyldiazonium-Ionen (**25**) und Diazocyclopropan (**28**). Die fehlende Stereospezifität der Produktbildung aus **34** und **35** ist daher *kein* Beweis für ein 2-Methylcyclopropylkation (**36**) als Zwischenstufe.

2. Kohlenwasserstoffe

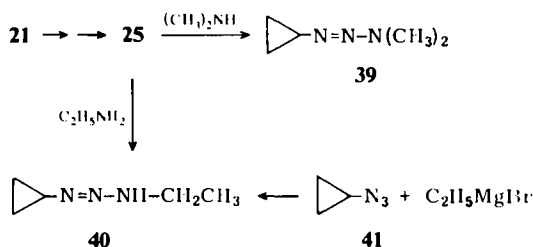
Während viele Diazoalkane erst bei höheren Temperaturen thermisch zerfallen, konnten Diazocyclopropane nur indirekt durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden. Alle Darstellungsversuche führten zur Stickstoffabspaltung und Bildung von

Allenen²³⁾. Die geringe Ausbeute an Substitutionsprodukten bei der Umsetzung von **21** mit Dimethylamin/Methanol (Tab. 5) veranlaßte eine Untersuchung der entstehenden Gase. Nach Auswaschen des Dimethylamins durch verdünnte Säure wurden 5% Kohlenwasserstoffe erhalten. Als Hauptprodukt wurde Allen durch seine gaschromatographische Retentionszeit und durch sein charakteristisches IR-Spektrum identifiziert. Daneben war durch GC eine weitere Substanz mit der Retentionszeit von Cyclopropan nachzuweisen. Cyclopropane erhielten wir früher aus Cyclopropyldiazonium-Ionen in Gegenwart von Natriumborant²⁴⁾. Analog könnte eine Hydrid-Übertragung von Dimethylamin auf **25** oder **26** (Gl. 3) Cyclopropan liefern. Als Alternative muß man eine Wasserstoffabstraktion durch Cyclopropylradikale in Betracht ziehen. Um zwischen diesen Möglichkeiten zu unterscheiden, wurde **21** mit Dibenzylamin bei 80°C im NMR-Spektrometer umgesetzt und auf Emission oder überhöhte Absorption durch CIDNP²⁵⁾ geprüft. Wir beobachteten ein Singulett in Emission, dessen chemische Verschiebung etwa der des Cyclopropan entsprach. Nach Abklingen der Reaktion war an dieser Stelle des Spektrums kein Signal zu erkennen (Cyclopropan entweicht aus der Probe). Die nun in Absorption auftretenden Banden der Produkte zeigten während der Reaktion keine überhöhten Intensitäten.

Dieser Versuch macht wahrscheinlich, daß bei der Umsetzung von **21** mit Aminem Cyclopropylradikale entstehen. Die Radikalbildung — bei aliphatischen Diazonium-Ionen eine Seltenheit²⁶⁾ — ist jedoch nur eine Nebenreaktion von maximal 2%. Zur Bildung der Substitutionsprodukte tragen Cyclopropylradikale offenbar nicht bei.

3. Azokupplung

Unter den hochsiedenden Produkten der Umsetzung von **21** mit Dimethylamin, das ca. 10% Äthylamin enthielt, fanden wir 1-Cyclopropyl-3,3-dimethyltriazen (**39**) und 1-Cyclopropyl-3-äthyltriazen (**40**). **39** konnte nicht rein erhalten werden, doch sprechen die spektroskopischen Daten [NMR: Singulett (6H) und Multipllett (1H) bei 2.95, Multipllett (4H) 0.78; IR: 3085 cm⁻¹ (Cyclopropan)], die Elementaranalyse und das Massenspektrum für die angenommene Struktur.



23) W. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6200 (1960); W. M. Jones, M. H. Grasley und W. S. Brey jr., J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2754 (1963); W. M. Jones und J. M. Walbrick, J. Org. Chem. **34**, 2217 (1969); Tetrahedron Lett. **1968**, 5229; J. M. Walbrick, J. W. Wilson jr. und W. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 2895 (1968).

24) W. Kirmse und H. Schütte, Liebigs Ann. Chem. **718**, 86 (1968).

25) H. R. Ward, Accounts Chem. Research **5**, 18 (1972); R. G. Lawler, ebenda **5**, 25 (1972); H. Fischer und J. Bargon, ebenda **2**, 110 (1969).

26) K. V. Scherer jr. und R. S. Lunt, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2860 (1966).

1-Cyclopropyl-3-äthyltriazen (**40**) wurde in wesentlich besserer Ausbeute (ca. 30%) durch Umsetzung von **21** mit Äthylamin oder Äthylamin/Methanol gewonnen. Die Struktur wurde durch unabhängige Synthese aus Cyclopropylazid (**41**) und Äthylmagnesiumbromid bestätigt. Nach dieser Methode hatte *Dimroth*²⁷⁾ bereits 1905 mehrere 1,3-Dialkyltriazene dargestellt.

Die Azokupplung von **25** mit Aminen ist ohne Beispiel in der Chemie aliphatischer Diazonium-Ionen. Azoverbindungen bzw. Hydrazone wurden bisher nur bei der Umsetzung von enolisierbaren Ketonen oder Phenolen mit Diazomethan in Äther erhalten²⁸⁾. Wir haben uns überzeugt, daß Isobutyldiazonium-Ionen und Methyl-diazonium-Ionen mit Äthylamin keine Triazene bilden. Die Azokupplung des Cyclopropyl-diazonium-Ions **25** zeugt von einer geringeren Tendenz zur Stickstoffabspaltung, bedingt durch die hohe Energie des Cyclopropylkations. Da in einem Gemisch von viel Dimethylamin und wenig Äthylamin (ca. 10:1) die beiden Triazene **39** und **40** im Verhältnis 1:1 gebildet wurden, scheint Äthylamin rascher mit **25** zu reagieren. Die hohe thermische Stabilität der Triazene und der fehlende CIDNP-Effekt schließen aus, daß *N,N*-Dialkylcyclopropylamine wie **22**, **37** und **38** durch Triazen-Zerfall entstanden sein könnten.

Experimenteller Teil

Umsetzungen mit N-Isobutyl-N-nitrosoharnstoff (1): 1.45 g (10 mmol) **1**²⁹⁾ in 5 g trockenem Diäthylenglycol-dimethyläther (Diglyme) tropfte man während 1 h bei -6°C zu 30 g (0.67 mol) Dimethylamin und rührte 12 h. Gasförmige Reaktionsprodukte wurden mit 1 N H_2SO_4 gewaschen und über Wasser aufgefangen. Nach beendeter Reaktion wurde unter Durchleiten von Stickstoff auf 60°C erwärmt. Durch GC-Vergleich (Varian-Aerograph 90 P, 6-m-Säule mit 20% Siliconöl SE 52 auf Chromosorb W, 50°C , 100 ml He/min) mit bekannten Isobuten-Stickstoff-Gemischen wurde die Ausbeute (13%) ermittelt. Neben Isobuten als Hauptprodukt fand man wenig *cis*- und *trans*-2-Buten. Der Rückstand wurde mit 30 ml Wasser verdünnt und dreimal mit je 5 ml Pentan ausgeschüttelt; die Pentan-Auszüge wusch man mit wenig Wasser, trocknete über Kaliumcarbonat und engte an einer 30-cm-Füllkörperkolonne ein. Aus dem Rückstand wurden durch GC (Bedingungen wie oben, jedoch 125°C und 130 ml He/min) *N,N*-Dimethylisobutylamin³⁰⁾ (21%), Isobutyraldehyd-azin³¹⁾ (12%) und *N,N*-Dimethylcarbamidsäure-isobutylester (**5**) (13%) abgetrennt und durch spektroskopischen Vergleich mit authent. Präparaten identifiziert.

Zur *Darstellung von 5* gab man unter Rühren und Eiskühlung 1.5 g Natriumhydrid zu 7.4 g trockenem Isobutanol, tropfte anschließend bei 60°C 5.38 g (50 mmol) Dimethylcarbamoylchlorid zu und rührte 12 h bei 60°C . Anschließend wurde mit 50 ml Wasser verdünnt, zweimal mit je 30 ml Äther ausgeschüttelt, die Ätherauszüge über Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingengt und über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Ausb. 3.5 g (48%), Sdp. $69-70^{\circ}\text{C}/17$ Torr.

27) O. Dimroth, Ber. Deut. Chem. Ges. **38**, 684 (1905); **39**, 3905 (1906).

28) K. Hartke und W. Uhde, Tetrahedron Lett. **1969**, 1967; S. Nesnow und R. Shapiro, J. Org. Chem. **34**, 2011 (1969); R. Schmichen, Tetrahedron Lett. **1969**, 4995; J. S. Pyrek und O. Achmatowicz jr., Tetrahedron Lett. **1970**, 2651.

29) F. v. Bruchhausen und H. Hofmann, Ber. Deut. Chem. Ges. **74**, 1584 (1941), dort S. 1593.

30) W. Hanhart und C. K. Ingold, J. Chem. Soc. **1927**, 997, dort S. 1017.

31) A. Franke, Monatsh. Chem. **19**, 524 (1898).

NMR (CCl₄, TMS intern): 3.72 (d, $J = 6$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 2.81 (s, $\text{N}-\text{CH}_3$), 1.82 (m, 2-H), 0.89 (d, $J = 6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$).

C₇H₁₅NO₂ (145.2) Ber. C 57.90 H 10.41 N 9.65 Gef. C 57.80 H 10.32 N 9.65

0.29 g (2 mmol) **1** in 1.3 g (40 mmol) Methanol tropfte man bei 0°C zu einem Gemisch von 3 g (66 mmol) Dimethylamin und 1.3 g (40 mmol) Methanol, rührte 12 h, gab *N,N*-Dimethyl-*n*-butylamin und *n*-Butylmethyläther als innere Standards zu, verdünnte mit 30 ml Wasser und schüttelte dreimal mit je 3 ml Pentan aus. GC-Analyse (Säule wie oben, 60°C, 120 ml He/min) lieferte die Ergebnisse in Tab. 1.

[1-D₂]Isobutylamin³²⁾ erhielten wir durch Reduktion von Isobutyronitril mit LiAlD₄ (Deuterierungsgrad 99%); die Lösung des Hydrochlorids in D₂O zeigte kein CH₂-Signal im ¹H-NMR-Spektrum (<5% 1-D₁). Die Umwandlung in den Nitrosoharnstoff und dessen Umsetzung mit Dimethylamin erfolgten wie bei der undeutierten Verbindung. Massenspektrometrische Analyse (Varian-MAT CH₅, 11 eV, kein (M-1)-Peak) des gaschromatographisch abgetrennten *N,N*-Dimethylisobutylamins ergab 89.5% D₂ und 10.5% D₁.

Umsetzungen mit *N-sec-Butyl-N-nitrosocarbamidsäure-methylester* (**6**): Die Nitrosierung von *sec*-Butylcarbamidsäure-methylester³³⁾ mit N₂O₄ in Äther folgte der Vorschrift für **18**¹⁰⁾. **6** wurde als Rohprodukt, wie für **1** beschrieben, mit Dimethylamin und Dimethylamin/Methanol umgesetzt und aufgearbeitet. *N,N*-Dimethyl-*sec*-butylamin³⁴⁾ und *sec*-Butylmethyläther³⁵⁾ wurden durch GC (Bedingungen wie bei **1**) abgetrennt und durch Vergleich mit authent. Präparaten identifiziert. Höhersiedende Produkte wurden nicht untersucht.

Umsetzungen mit *N-(2-Butenyl)-N-nitrosoharnstoff* (**9**) und *N-(1-Methylallyl)-N-nitrosocarbamidsäure-methylester* (**11**): Die früher^{14b)} bereits beschriebenen Nitrosoacylamine ließ man analog **1** mit Dimethylamin bzw. Dimethylamin/Methanol reagieren und analysierte die Produktgemische durch GC (Säule wie oben, 70°C, 120 ml He/min), rel. Retentionszeiten: Butadien 0.27, Methyl(1-methylallyl)äther (**17**, X = OCH₃)^{14b)} 0.66, *n*-Butylmethyläther (Standard) 1.00, (2-Butenyl)methyläther (**16**, X = OCH₃) 1.19, *N,N*-Dimethyl(1-methylallyl)amin³⁶⁾ (**17**, X = N(CH₃)₂) 1.59, *N,N*-Dimethyl(2-butenyl)amin³⁷⁾ (**16**, X = N(CH₃)₂) 2.0. Vergleichspräparate der tertiären Amine wurden in Anlehnung an Lit.³⁸⁾ dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Umsetzungen mit (*S*)-*N-Nitroso-1-phenyläthylcarbamidsäure-methylester* (**18**): Aus 10.75 g (60 mmol) 1-Phenyläthylcarbamidsäure-methylester nach Lit.¹⁰⁾ dargestellte Nitrosoverbindung (Rohprodukt) wurde in 20 ml Äther zu 90 g (2 mol) Dimethylamin getropft und 12 h bei -5°C gerührt. Aufarbeitung wie oben, Vakuumdestillation und PGC (6-m-Säule mit 20% SE-52, 150°C, 90 ml He/min) lieferten ca. 1.1 g (12%) *N,N*-Dimethyl(1-phenyläthyl)amin (**20**), $\alpha_D^{25} = 16.21^\circ$ (unverdünnt, $l = 4$ cm), $[\alpha]_D^{25} = 45.1^\circ$, optische Reinheit 63.3%, bezogen auf den höchsten Lit.-Wert³⁹⁾ $[\alpha]_D^{25} = -71.2^\circ$ für (*S*)-**20**.

Analog lieferten 60 mmol **18** in 9.6 g (0.3 mol) Methanol, bei -5°C zu einer Mischung von 67.5 g (1.5 mol) Dimethylamin und 9.6 g (0.3 mol) Methanol getropft, nach Aufarbeitung und PGC ca. 0.8 g (10%) 1-Methoxy-1-phenyläthan (**19**), $\alpha_D^{25} = 39.2^\circ$ (unverdünnt), optische

32) L. Friedman, A. T. Jurewicz und J. H. Bayless, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1795 (1969).

33) M. H. van Erp, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **14**, 18 (1895).

34) E. Grovenstein jr., E. P. Blanchard jr., D. A. Gordon und R. W. Stevenson, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4842 (1959).

35) G. M. Bennet und W. G. Philip, J. Chem. Soc. **1928**, 1930.

36) W. G. Young, R. A. Clement und C. H. Shih, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3061 (1955).

37) C. Mannich und E. Margotte, Ber. Deut. Chem. Ges. **68**, 273 (1935).

38) L. Spialter und J. A. Pappalardo, J. Org. Chem. **22**, 840 (1957).

39) D. N. Kursanov und S. V. Vitt, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1959**, 1445 [C. A. **54**, 1371 e (1960)].

Reinheit 32.5%, bezogen auf die maximale Drehung⁴⁰⁾ von (*S*)-**19** $\alpha_D^{25} = -120.5^\circ$ (unverdünnt, $l = 1$ dm), und ca. 0.6 g (7%) **20**, $[\alpha]_D^{25} = 34.9^\circ$, opt. Reinheit 49%. Die Ausbeuten der Tab. 4 wurden mit 10-mmol-Ansätzen ermittelt, denen 1-Methoxy-2-phenyläthan und *N,N*-Dimethyl(2-phenyläthyl)amin als innere Standards zugesetzt wurden. Durch GC (Bedingungen wie oben) wurden Styrol, 1-Phenyläthanol und Acetophenon als weitere Reaktionsprodukte nachgewiesen.

Umsetzungen mit N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff (21): Versuche zu Tab. 5: 0.65 g (5 mmol) **21**²¹⁾ wurden wie für **1** beschrieben mit Dimethylamin bzw. Dimethylamin/Methanol-Mischungen umgesetzt. Vor der Aufarbeitung gab man *n*-Butylmethyläther und *N,N*-Dimethyl(1-methylallyl)amin als Ausbeute-Standards zu. Die gaschromatographische Trennung von Cyclopropylmethyläther (**23**)^{19c)} und *N,N*-Dimethylcyclopropylamin (**22**)⁴¹⁾ gelang nicht. Daher wurden die Amine nach Abtrennung mit 1 *N* HCl auf einer 6-m-Säule mit Fluorsiliconöl QF 1 auf Chromosorb W, 50°C, 100 ml He/min analysiert. Die Äther bestimmte man auf einer 4-m-Säule mit 4% Polypropylenglycol auf Chromosorb G, 50°C, 120 ml He/min (diese Säule hielt Amine irreversibel fest).

Zur Untersuchung der gasförmigen und hochsiedenden Reaktionsprodukte setzte man 2.58 g (20 mmol) **21** in 20 g Diglyme bei -8°C mit 36 g (0.8 mol) Dimethylamin und 12 g (0.4 mol) Methanol um. Auffangen der Gase wie bei **1** beschrieben und deren Analyse durch GC ergab zwei Produkte (2:1), deren Retentionszeiten auf zwei Säulen (4-m-Polypropylenglycol, 50°C, 50 ml He/min und 50-m-Kapillarsäule 12 G 10, Siliconöl, 50°C, 2 at N_2 , Teilungsverhältnis 1:200) mit denen von Allen und Cyclopropan übereinstimmten. Allen als Hauptprodukt wurde durch das IR-Spektrum (10-cm-Gasküvette: 3100, 1975, 1950, 850 cm^{-1}) bestätigt; Cyclopropan war spektroskopisch nicht eindeutig nachzuweisen. Aus den höher-siedenden Anteilen wurden durch GC (6-m-Säule QF 1, 120°C, 90 ml He/min) 2 Fraktionen abgetrennt. Die erste (Ret.-Zeit 12 min) bestand auf Grund der Spektren (vgl. S. 754) und der Analyse vorwiegend aus 1-Cyclopropyl-3,3-dimethyltriazen (**39**).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_3$ (113.2) Ber. C 53.07 H 9.80 N 37.14 Gef. C 55.85 H 10.47 N 32.35

Die Abweichung der Analyse ist auf eine unbekannte Verunreinigung zurückzuführen, die durch GC nicht abgetrennt werden konnte. Gab man die Substanz in eine GC-MS-Kombination, so wurde an der Vorderseite des GC-Peaks ein Spektrum mit m/e 125 (M^+ , rel. Int. 32), 124 (60), 110 (46), 96 (49), 82 (39), 70 (22), 69 (40), 68 (58), 67 (16), 56 (32), 55 (46), 53 (26), 44 (70), 43 (19), 42 (100), 41 (72), 40 (12), 39 (57) registriert, das dann zunehmend durch das Spektrum von **39** mit m/e 113 (M^+ , rel. Int. 16), 86 (18), 58 (29), 44 (32), 43 (100), 42 (34), 41 (65), 39 (56) verdrängt wurde. Nimmt man für die unbekannte Substanz die Bruttoformel $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ an, so entspricht die Analyse etwa 19% dieser Substanz und 81% **39**.

Die zweite hochsiedende Fraktion (Ret.-Zeit 15.5 min) wurde durch spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe (s. u.) als 3-Äthyl-1-cyclopropyltriazen (**40**) identifiziert. Obwohl das eingesetzte Dimethylamin laut NMR höchstens 10% Äthylamin enthielt, fanden wir **39** und **40** im Verhältnis 1:1. In reinem Dimethylamin entstand **40** nicht, dagegen erhielten wir es in ca. 30% Ausbeute (GC) aus einer analogen Umsetzung von **21** mit Äthylamin/Methanol.

3-Äthyl-1-cyclopropyltriazen (40): Zu 2.4 mmol Äthylmagnesiumbromid in 6 ml Äther tropfte man 170 mg (2 mmol) Cyclopropylazid²¹⁾ in 2 ml Äther. Nach 2 h Rühren wurde mit 10 ml gesätt. NH_4Cl -Lösung und 1 ml konz. Ammoniak zersetzt, die Ätherphase abgetrennt

⁴⁰⁾ D. J. Cram, K. R. Kopecky, F. Hauck und A. Langemann, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5754 (1959).

⁴¹⁾ M. J. Schlatter, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1733 (1941).

und die wäbr. Phase noch zweimal ausgeäthert. Die Ätherauszüge trocknete man über Kaliumcarbonat, engte über eine 10-cm-Vigreux-Kolonie ein und isolierte **40** durch PGC (Bedingungen wie oben). Ausb. ca. 60 mg (27%).

IR (CCl₄): 3435 (NH), 3085, 3010, 1020 (Cyclopropan), 1503 cm⁻¹ (—N=N—). — NMR (CCl₄, TMS intern): 3.37 (q, *J* = 7 Hz, 2H), 3.1 (m, 1H), 1.15 (t, *J* = 7 Hz, 3H), 0.73 (m, 4H).

C₅H₁₁N₃ (113.2) Ber. C 53.07 H 9.80 N 37.14 Gef. C 53.24 H 9.96 N 36.97

3-Äthyl-1-isobutyltriazen wurde analog aus Äthylmagnesiumbromid und Isobutylazid in 30% Ausb. dargestellt. — IR (Film): 3280 (NH), 1510 cm⁻¹ (—N=N—). — NMR (CCl₄): 3.42 (q, *J* = 6.5 Hz, 2H), 3.22 (d, *J* = 6 Hz, 2H), 1.8 (m, 1H), 1.13 (t, *J* = 6.5 Hz, 3H), 0.90 (d, *J* = 6 Hz, 6H).

C₆H₁₅N₃ (129.2) Ber. C 55.81 H 11.72 N 32.53 Gef. C 55.72 H 11.60 N 32.37

Mit Hilfe dieses Präparats wurde gezeigt, daß bei der Umsetzung von **1** mit Äthylamin/Methanol kein Triazen entstand.

N-[1-*D*]Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff ([1-*D*]-**21**)*): Aus [1-*D*]Cyclopropancarbonsäure⁴²⁾ erhielten wir durch Curtius-Abbau analog der deuteriumfreien Verbindung²¹⁾ *N*-[1-*D*]Cyclopropylharnstoff, dessen NMR-Spektrum in D₂O < 3% 1-*H* anzeigte. Die Nitrosierung zu [1-*D*]-**21** und dessen Umsetzung mit Dimethylamin/Diglyme analog **21** ergab ca. 20% *N,N*-Dimethylcyclopropylamin (**22**), das durch PGC auf einer QF-1-Säule isoliert wurde. Das Massenspektrum dieses Präparats im Bereich des Molekülions (11 eV zur Unterdrückung des M—1-Peaks) stimmte mit dem von authentischem **22** überein und entsprach einem D-Gehalt von 0.5%. Auch das NMR-Spektrum (CCl₄, TMS intern) zeigte 1-*H* (m bei δ 1.42 ppm) in voller Intensität.

Umsetzungen mit trans- und cis-(2-Methylcyclopropyl)-N-nitrosoharnstoff (30, 31): Durch Umsetzung von 4-Chlor-3-methylbutyronitril mit Kaliumhydroxid erhielt man nach Lit.⁴³⁾ *trans*-2-Methyl-1-cyclopropancarbonsäure und *cis*-2-Methyl-1-cyclopropancarbonsäureamid. Nach früheren Angaben^{19b)} wurde durch Curtius-Abbau, Umsetzung mit NH₃ und Nitrosierung **30** erhalten (Schmp. 95°C, Zers.). *cis*-2-Methyl-1-cyclopropancarbonsäureamid führte man durch Hofmann-Abbau in *cis*-2-Methylcyclopropylamin (**32**) über (Ausb. 42%, Sdp. 75 bis 78°C), und erhielt hieraus durch Umsetzung mit Kaliumcyanat nach Lit.²⁹⁾ *cis*-2-Methylcyclopropylharnstoff (Ausb. 38%, Schmp. 140–145°C). Nitrosierung mit NaNO₂/Eisessig ergab **31** (Ausb. 23%), Schmp. 101°C (Zers.).

C₅H₉N₃O₂ (143.15) Ber. C 41.99 H 6.34 N 29.35 Gef. C 41.90 H 6.43 N 29.18

Die IR-Spektren (KBr) von **30** und **31** unterschieden sich im fingerprint-Gebiet erheblich und ließen keine gegenseitige Verunreinigung erkennen.

250 mg (1.75 mmol) **30** bzw. **31** in 2 g Diglyme setzte man bei –8°C mit 6 g (0.13 mol) Dimethylamin um, arbeitete wie bei **1** auf und analysierte *trans*- und *cis*-*N,N*-Dimethyl(2-methylcyclopropyl)amin (**37** und **38**) auf einer 2-m-Säule mit 20% Dimethyloleamid auf Chromosorb W, 67°C, 150 ml He/min. Rel. Retentionszeiten: **38** 0.36, **37** 0.45, **17** (X = N(CH₃)₂, Standard) 1.00. Produktverhältnis **37/38** aus **30**: 1.6, aus **31**: 1.3; Ausb. 11%.

Vergleichspräparate von **37** und **38** wurden aus **29** und **32** durch Methylierung nach Lit.³⁸⁾ als farblose Flüssigkeiten erhalten, Ausb. 30–35%, Sdp. 71–73°C.

C₆H₁₃N (99.2) Ber. C 72.66 H 13.21 N 14.12

37: Gef. C 72.74 H 13.20 N 14.18

38: Gef. C 72.59 H 13.23 N 14.17

*1) Nachtrag bei der Korr. (30. 11. 73).

42) E. J. Corey und R. F. Atkinson, J. Org. Chem. **29**, 3703 (1964).

43) D. E. Applequist und A. H. Peterson, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2372 (1960).