

Chem. Ber. **118**, 2607–2625 (1985)Desaminierungsreaktionen, 41¹⁾

Reaktionen aliphatischer Diazonium-Ionen und Carbokationen mit Ethern

Wolfgang Kirmse* und Ulrich Jansen

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Eingegangen am 28. Juni 1984

Aliphatische Diazonium-Ionen und Carbokationen wurden durch Entacylierung der entsprechenden Nitrosoharnstoffe (**1**, **5**, **9**) in Alkohol/Ether-Gemischen oder in 2-Alkoxyethanolen erzeugt. Die Ether waren den Alkoholen beim Abfangen kationischer Zwischenstufen stets unterlegen. Die Bildung von Trialkyloxonium-Ionen führte zu Alkylaustausch oder Ringöffnung. Die Reaktivitätsabstufungen *n*-Butyl > Isobutyl bei Diazonium-Ionen, Allyl > *sec*-Butyl > *tert*-Butyl bei Carbokationen, Methoxy > Ethoxy und Oxiran > Oxetan > Tetrahydrofuran bei Ethern weisen auf das Vorherrschen sterischer Effekte hin. Nachbargruppenbeteiligung war bei 4-Methoxy-1-butanediazonium-Ionen (**58**) und 4,5-Epoxy-1-pentandiazonium-Ionen (**74**) nachweisbar, aber wenig effektiv (< 20% cyclische Oxonium-Ionen).

Deamination Reactions, 41¹⁾

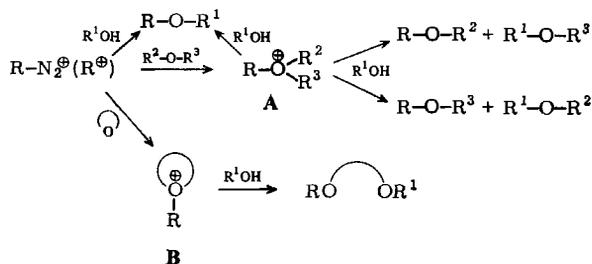
Reactions of Aliphatic Diazonium Ions and Carbocations with Ethers

Aliphatic diazonium ions and carbocations were generated by deacylation of appropriate nitrosoarenes (**1**, **5**, **9**) in alcohol-ether mixtures or in 2-alkoxyethanols. Ethers were generally inferior to alcohols in capturing cationic intermediates. Formation of trialkyloxonium ions led to alkyl exchange or ring opening. The observed reactivity orders were *n*-butyl > isobutyl for the diazonium ions, allyl > *sec*-butyl > *tert*-butyl for the carbocations, methoxy > ethoxy and oxirane > oxetane > tetrahydrofuran for the ethers, indicating the predominance of steric effects. Neighboring group participation in 4-methoxy-1-butanediazonium ions (**58**) and 4,5-epoxy-1-pentandiazonium ions (**74**) was detectable but inefficient (< 20% of cyclic oxonium ions).

Seit den Pionierarbeiten *Meerweins*²⁾ werden Oxonium-Ionen durch Alkylierung von Ethern dargestellt oder intermediär erzeugt³⁾. Als Edukte dienen in der Regel Alkylhalogenide oder -sulfonate, gegebenenfalls unter Zusatz von Lewis-Säuren (Ag⁺, BF₃, SbCl₅). Die Reaktivität aliphatischer Diazonium-Ionen und hieraus entstehender Carbokationen gegenüber Ethern wurde unseres Wissens bisher nicht untersucht. Die Diazotierung primärer Amine mit salpetriger Säure eignet sich nicht für Umsetzungen mit wenig wasserlöslichen oder säureempfindlichen Ethern. Wir verwendeten daher die alkalische Spaltung von *N*-Alkyl-*N*-nitrosoharnstoffen oder -carbamaten⁴⁾ in Alkohol/Ether-Gemischen. Der Alkohol ist als Protonenquelle zur Bildung der Diazonium-Ionen erforderlich⁴⁾, gleichzeitig bietet er als konkurrierendes Nucleophil einen Bezugspunkt für die Reaktivität der Ether. Das intermediäre Auftreten von Oxonium-Ionen

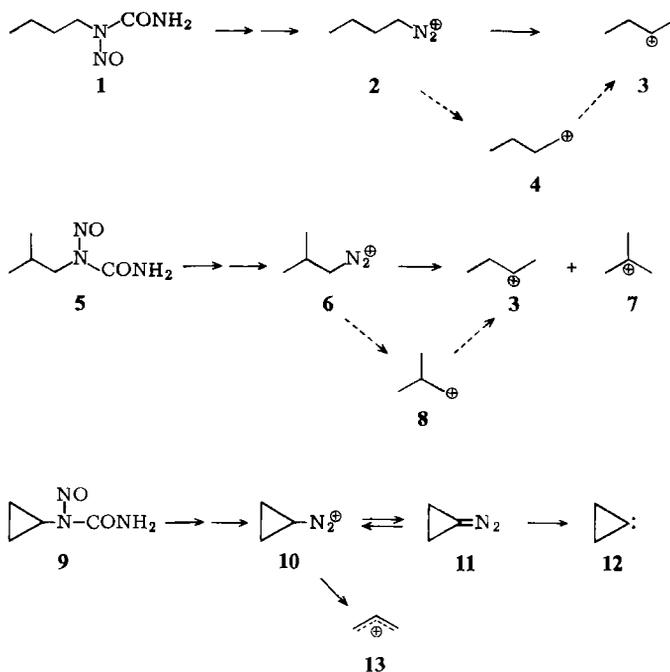
(A, B) ist am „Alkylaustausch“ offenkettiger Ether bzw. der Ringöffnung cyclischer Ether zu erkennen (Schema 1). Daneben reagieren die Zwischenstufen A, B mit R^1OH zu dem Produkt ROR^1 , das auch direkt aus Diazonium-Ion (Carbokation) und Alkohol entsteht.

Schema 1



1. Intermolekulare Reaktionen

Als Beispiele wurden *N*-Butyl- (1), *N*-Isobutyl- (5) und *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosocarbonyl (9) eingesetzt. Die aus 1 erzeugten Elektrophile sind 1-Butandiazonium-Ionen (2) und 2-Butylkationen (3). Das hohe Auswahlvermögen von 2 (k_X/k_{ROH})^{5,6} und die überwiegende Inversion (bei D-Markierung)⁷ sprechen gegen 1-Butylkationen (4) als produktbildende Zwischenstufen. Ähnlich reagieren 2-Methylpropan-1-diazonium-Ionen (6), aus denen neben 3 auch *tert*-Butylkationen (7) hervorgehen. Dagegen wird

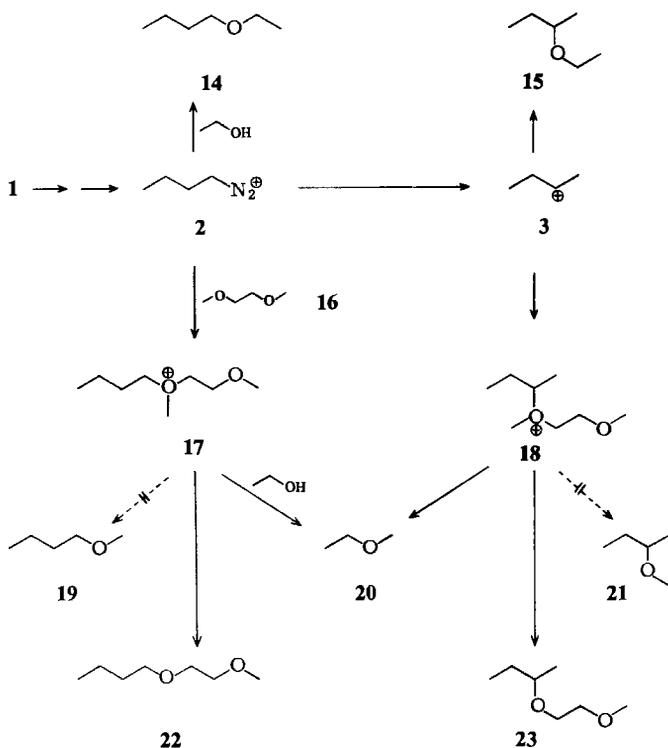


bei Cyclopropandiazonium-Ionen (**10**) die Ringöffnung zu Allylkationen (**13**) gegenüber direkter Substitution stark bevorzugt^{8,9}. Ferner tritt hier bei höherer Basenkonzentration durch Deprotonierung von **10** und Zerfall des Diazocyclopropan (**11**) Cyclopropyliden (**12**) als weitere Zwischenstufe auf^{5,8}. Mit **2** und **6** führt die Einstellung des Diazo-Diazonium-Gleichgewichts nicht zu Carbenen, da die thermische Zersetzung der Diazo-Butane höhere Temperaturen erfordert. Die alkalische Spaltung von **1** mit Kaliumcarbonat in Diethylether/Methanol (Volumenverhältnis 5:1, Molverhältnis 1.95:1) ergab keine Ethoxybutane, die nach Schema 1 auf eine Reaktion von **2** oder **3** mit Diethylether hinweisen könnten. Neben 1- und 2-Methoxybutan (56 bzw. 5%) entstanden auch 1- und 2-Butanol (22 bzw. 2%), bedingt durch die geringe Polarität des Mediums (Ionenpaar-Rekombination der Diazohydroxid-Stufe)⁴. Ähnlich negativ verliefen Versuche in Dimethoxymethan (Formaldehyddimethylacetal)/Ethanol-Gemischen. Mit den folgenden Ethern war die Bildung von Oxonium-Ionen nachweisbar:

1.1. 1,2-Dimethoxyethan (DME, **16**)

Die Ergebnisse der alkalischen Spaltung von **1** in DME/Ethanol sind in Schema 2 und Tab. 1 zusammengefaßt. Mit steigendem DME-Anteil traten vermehrt Alkene, Butanole und Kohlensäureester auf. In Tab. 1 wurden zur besseren Übersicht nur die

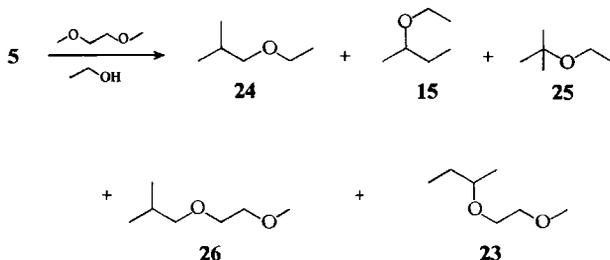
Schema 2



Tab. 1. Produktverteilung bei der alkalischen Spaltung von **1** in 1,2-Dimethoxyethan (DME)/Ethanol

Base	DME: Ethanol		14	15	22	23	22 + 23	
	Vol.-	Mol-Verhältnis					14 + 15	
NaHCO ₃	0	0	91.9	8.1	—	—	0	
	1	0.56	72.0	9.4	17.6	1.0	0.23	
	2	1.12	64.5	9.1	24.0	2.4	0.36	
	5	2.80	61.2	7.9	29.2	1.7	0.45	
K ₂ CO ₃	0	0	92.6	7.4	—	—	0	
	1	0.56	74.2	8.7	16.0	1.1	0.21	
	2	1.12	69.2	7.5	20.8	2.5	0.30	
	5	2.80	62.2	8.0	27.1	2.7	0.43	

signifikanten Produkte aufgenommen. Die 1-Butoxy-2-methoxyethane **22**, **23** zeigen die Bildung der Oxonium-Ionen **17**, **18** an. Da Methoxybutane (**19**, **21**) nicht gefunden wurden, übertragen **17** und **18** vorwiegend ihre Methylgruppe auf Ethanol. Das so entstehende Methoxyethan (**20**) wurde qualitativ nachgewiesen, aber wegen seines niedrigen Siedepunkts nicht quantitativ erfaßt. Das Produktverhältnis **22 + 23**:**14 + 15** (d. h. Reaktion mit DME: Reaktion mit Ethanol) nimmt zwar mit steigendem DME-Anteil zu, aber nicht proportional zum Molverhältnis der Reaktanten. Ethanol wird um so stärker bevorzugt, je weniger vorhanden ist. Mögliche Ursachen dieses Effekts sind die Selbstassoziation des Alkohols (geringere Nucleophilie der Oligomeren) und/oder die Polarität des Mediums (erschwerte Dissoziation der primär gebildeten Diazonium-Ethoxid-Ionenpaare mit zunehmendem DME-Anteil).

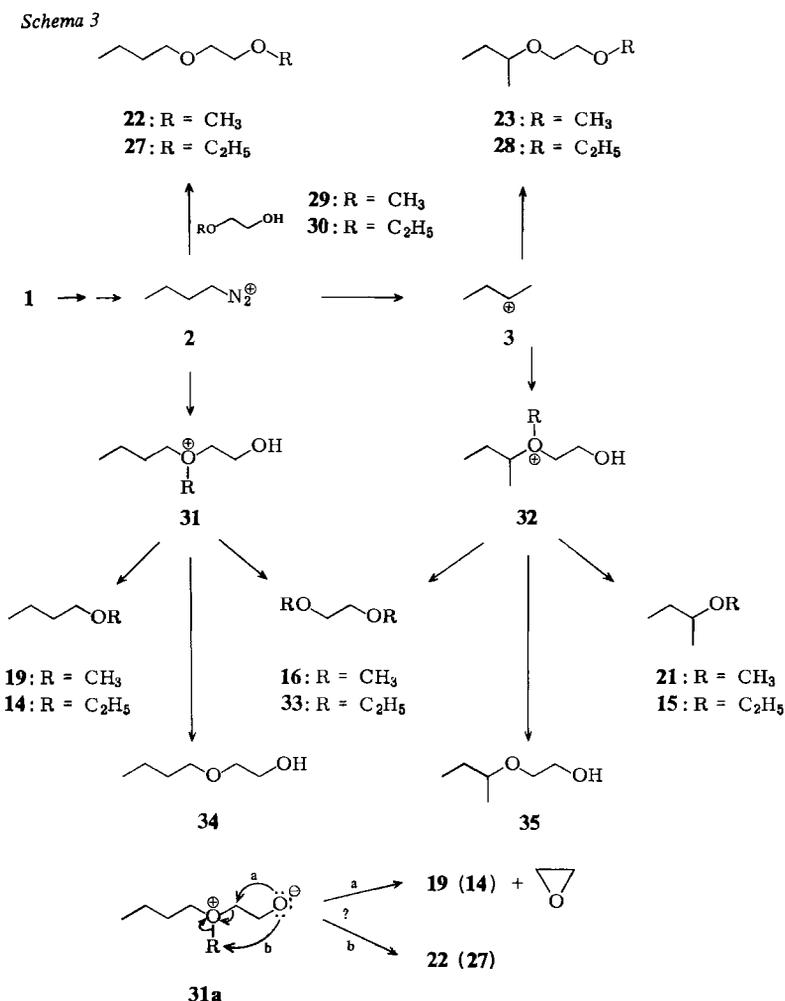
Tab. 2. Produktverteilung bei der alkalischen Spaltung von **5** in 1,2-Dimethoxyethan/Ethanol

Base	DME: Ethanol		24	15	25	26	23	$\frac{\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3}{\text{ROCH}_2\text{CH}_3}$
	Vol.-	Mol-Verhältnis						
NaHCO ₃	0	0	50.5	11.8	37.7	—	—	0
	1	0.56	36.2	10.2	44.9	8.0	0.7	0.10
	2	1.12	38.7	5.5	43.0	11.5	1.3	0.15
K ₂ CO ₃	0	0	53.7	8.1	38.2	—	—	0
	2	1.12	39.7	4.8	42.3	11.6	1.6	0.15
	5	2.80	38.0	4.4	30.7	21.7	5.2	0.37

Die Umsetzung von **5** in DME/Ethanol gab ein ähnliches Bild (Tab. 2). Zwei Befunde verdienen Beachtung: 1. Die Ausbeuten an **26**, dem Produkt aus 2-Methyl-1-propan-diazonium-Ionen (**6**) und DME, waren geringer als die Ausbeuten an **22**, dem Produkt aus 1-Butandiazonium-Ionen (**2**) und DME. 2. Eine Reaktion von *tert*-Butylkationen (**7**) mit DME wurde nicht beobachtet (2-(2-Methoxyethoxy)-2-methylpropan wurde unabhängig synthetisiert und war im Produktgemisch nicht nachweisbar); **7** reagiert ausschließlich mit Ethanol zu **25**. Offenbar spielt sterische Hinderung bei den Reaktionen von Diazonium-Ionen und Carbokationen mit Ethern eine wichtige Rolle.

1.2. 2-Methoxyethanol (29) und 2-Ethoxyethanol (30)

Die in DME/Ethanol-Mischungen getrennt angebotenen Nucleophile sind in 2-Methoxyethanol (**29**) Bestandteile eines Moleküls. Es war zu prüfen, ob die intramolekulare



Konkurrenz von Ether- und Alkoholfunktion in **29** zu ähnlichen Ergebnissen führt wie die intermolekulare Konkurrenz DME/Ethanol. Der Vergleich von **29** und **30** konnte zum Verständnis der sterischen Effekte beitragen (Tab. 3 und 4).

Aus 1-Butandiazonium-Ionen (**2**) und **29**, **30** gebildete Oxonium-Ionen **31** reagierten bevorzugt unter Abspaltung des kleinsten Rests R (CH_3 , C_2H_5) zu **34**. Die Übertragung von R auf **29**, **30** unter Bildung von **16**, **33** erfaßt allerdings den Verbleib der Alkylgruppen nicht quantitativ. Zusätzlich erfolgte auch eine Ablösung des 2-Hydroxyethylrests aus **31**, die zu **19** bzw. **14** führt. Da ein analoges Verhalten von **17** nicht beobachtet wurde (vgl. Schema 2), ist eine intramolekulare nucleophile Substitution des Oxonium-Ions **31** oder des Zwitterions **31a** in Betracht zu ziehen (Weg a). Eine intramolekulare Alkylübertragung (Weg b) würde zum gleichen Produkt **22** (**27**) führen wie die Reaktion der OH-Gruppe von **29** (**30**) mit **2** (Schema 3).

Tab. 3. Produktverteilung bei der alkalischen Spaltung von **1** in 2-Methoxyethanol (**29**) und 2-Ethoxyethanol (**30**)

	29	22	23	16	19	21	34	35	OR/OH ^{a)}
NaHCO_3		71.0	14.2	1.1	1.4	0.2	11.6	0.5	0.17
K_2CO_3		74.4	14.2	0.5	2.9	0.3	7.2	0.5	0.13
	30	27	28	33	14	15	34	35	
NaHCO_3		81.9	12.6	0.9	1.3	0.2	2.9	0.2	0.06
K_2CO_3		83.2	11.6	0.4	2.7	0.1	1.8	0.3	0.05

^{a)} Reaktionen der Etherfunktion/Reaktionen der OH-Funktion.

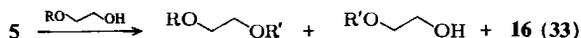
Tab. 4. Produktverteilung bei der alkalischen Spaltung von **5** in 2-Methoxyethanol (**29**) und 2-Ethoxyethanol (**30**)

	29	36	23	37	16	40	35	OR/OH
NaHCO_3		28.9	12.2	52.5	0.5	5.4	0.5	0.06
K_2CO_3		33.5	9.4	52.8	0.5	3.4	0.4	0.04
	30	38	28	39	33	40	35	
NaHCO_3		39.0	12.2	47.0	0.4	1.4	Spur	0.01
K_2CO_3		39.2	12.5	50.0	0.2	1.1	—	0.01

Die geringen Unterschiede zwischen der intramolekularen Konkurrenz von Ether- und Alkoholfunktion in **29** (Tab. 3) und der intermolekularen Konkurrenz in DME/Ethanol-Gemischen (Tab. 1) sind daher nicht signifikant. (Das Molverhältnis DME/Ethanol = 0.5 entspricht gleichen Konzentrationen an CH_3O und HO , wie in **29** vorgegeben.) Der Vergleich von **29** mit **30** zeigt dagegen deutlich die sterisch bedingte Reaktivitätsabstufung $\text{CH}_3\text{O} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ gegenüber Diazonium-Ionen (**2**) und Carbokationen (**3**).

Auch die Umsetzung von **5** mit 2-Methoxyethanol (**29**) (Tab. 4) gab ähnliche Resultate wie die intermolekulare Konkurrenz in DME/Ethanol (Tab. 2). Bei der Etherspal-

tung waren 2-Methyl-1-propandiazonium-Ionen ($6 + 29 \rightarrow 40$) wiederum weniger effektiv als 1-Butandiazonium-Ionen ($2 + 29 \rightarrow 34$). *tert*-Butylkationen (**7**) lieferten mit **37** den Hauptanteil der 1-Alkoxy-2-methoxyethane, reagierten aber nicht mit der Etherfunktion. Mit **5** und 2-Ethoxyethanol (**30**), einer Kombination zweier sterisch anspruchsvoller Reaktanten, verliefen nur noch 1–2% der Gesamtreaktion über Oxonium-Ionen (Tab. 4).

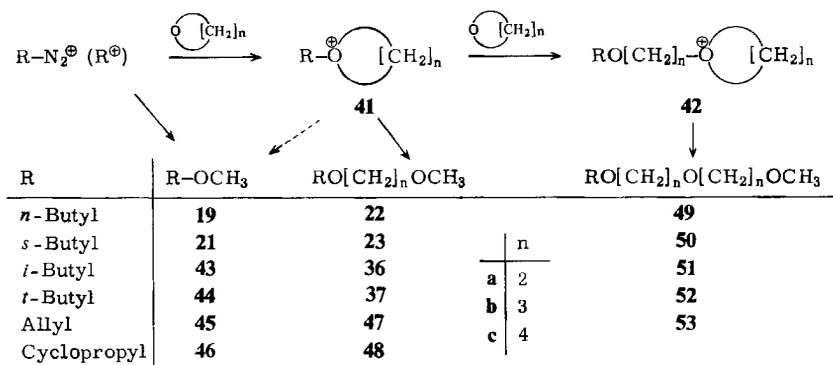


	R	R'		R'
36	CH ₃	<i>i</i> -Butyl	40	<i>i</i> -Butyl
23	CH ₃	<i>s</i> -Butyl	35	<i>s</i> -Butyl
37	CH ₃	<i>t</i> -Butyl		
38	C ₂ H ₅	<i>i</i> -Butyl		
28	C ₂ H ₅	<i>s</i> -Butyl		
39	C ₂ H ₅	<i>t</i> -Butyl		

1.3. Cyclische Ether

Oxiran, Oxetan und Tetrahydrofuran (THF) wurden als Reaktionspartner der Diazonium-Ionen und Carbokationen ausgewählt, weil hier Ringöffnungsprodukte ein direktes Maß für das Auftreten von Oxonium-Ionen sind. Durch intramolekulare¹⁰ oder intermolekulare Alkylierung¹¹ erzeugte 1-Methyltetrahydrofuranium-Ionen (**41**, R = CH₃, n = 4) reagieren mit Nucleophilen zu $\geq 90\%$ unter Ringöffnung, im Gegensatz zu höheren Homologen (n ≥ 5)¹². Mit größeren Resten R und kleineren Ringen (n = 2, 3) sollte diese Tendenz noch stärker ausgeprägt sein.

Schema 4



Folgende Ergebnisse der Umsetzung von **1** (Tab. 5) und **5** (Tab. 6) sind bemerkenswert: 1. Die Reaktivität der cyclischen Ether (OR/OH) nimmt von Oxiran über Oxetan zu THF ab. Dies entspricht nicht der Rangfolge der Ether als Lewis-Basen (Oxiran \ll Oxetan \geq THF)^{13,14}, sondern betont erneut das Vorherrschen sterischer Effekte. 2. *tert*-Butylkationen (**7**) erzeugen aus Oxiran den Hauptanteil der Ringöffnungspro-

dukte (**37a**), reagieren wesentlich schlechter mit Oxetan (zu **37b**) und nicht mit THF. 3. Oxiran und Oxetan konkurrieren mit Methanol um die Oxonium-Ionen **41** (Schema 4). Die Bildung neuer Oxonium-Ionen **42** und davon abgeleiteter Produkte entspricht dem ersten Schritt der kationischen Polymerisation cyclischer Ether¹⁵⁾.

Tab. 5. Produktverteilung bei der Spaltung von **1** mit NaHCO₃ in Ether/Methanol-Gemischen

	Ether: CH ₃ OH		19	21	22	23	49	50	OR/OH
	Vol.-	Mol-Verhältnis							
Oxiran	0	0	87.9	10.3	—	—	—	—	0
	2	1.6	57.2	11.3	20.8	8.7	1.5	0.5	0.46
	5	4	48.7	11.2	24.7	10.4	3.4	1.6	0.67
Oxetan	1	0.62	72.3	8.6	14.0	1.7	3.4		0.24
	2	1.24	69.1	8.0	16.7	2.5	3.7		0.30
	4	2.48	70.7	8.8	15.3	1.7	3.5		0.26
Tetrahydrofuran	1	0.5	79.1	8.9	10.6	1.4			0.14
	3	1.5	83.1	8.5	7.5	0.9			0.09

Tab. 6. Produktverteilung bei der Spaltung von **5** mit NaHCO₃ in Ether/Methanol-Gemischen

	Ether: CH ₃ OH		43	44	21	36	37	23	50 bis 52	OR/OH
	Vol.-	Mol-Verhältnis								
Oxiran	0	0	46.3	42.5	11.3	—	—	—	—	0
	2	1.6	24.6	30.5	7.1	8.7	20.2	6.4	2.5	0.61
	5	4	29.6	28.2	6.6	8.3	17.5	5.7	4.1	0.55
Oxetan	1	0.62	33.8	33.0	8.0	15.3	8.8	1.1		0.34
	2	1.24	32.5	28.5	8.5	19.6	9.5	1.4		0.44
	4	2.48	36.4	25.6	7.3	23.0	6.7	1.0		0.44
	8	4.96	39.4	22.3	7.7	24.8	5.0	0.8		0.44
Tetrahydrofuran	1	0.5	37.1	47.2	10.6	4.9	—	1.4		0.07
	3	1.5	41.3	42.6	10.7	3.9	—	1.5		0.06

Wegen ihrer erhöhten Reaktivität boten sich die cyclischen Ether auch zur Umsetzung mit *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff (**9**) an. Da Oxiran/Methanol-Gemische nur in Gegenwart von NaHCO₃ stabil waren (bereits K₂CO₃ bewirkte langsame Reaktion zu 2-Methoxyethanol), blieb der Einsatz stärkerer Basen auf Oxetan und THF beschränkt (Tab. 7). Mit zunehmender Basizität und zunehmendem Ether: Methanol-Verhältnis (abnehmender Polarität des Mediums) wuchs der Anteil an Cyclopropanderivaten. Dies geht auf zunehmende Beteiligung des Cyclopropylidens (**12**) am Reaktionsgeschehen zurück. Wie wir noch ausführlicher berichten werden, bilden Carbene mit Ethern zunächst Ylide, die durch Methanol zu Oxonium-Ionen (z. B. **41**) protoniert werden können.

Ob **48** nur auf diesem Weg aus Cyclopropyliden (**12**) entsteht oder auch aus Cyclopropan Diazonium-Ionen (**10**) hervorgeht, bleibt ungewiß. Die aus **10** vorwiegend gebildeten Allylkationen (**13**) sind gegenüber cyclischen Ethern deutlich reaktiver als *tert*- und *sec*-Butylkationen, wohl infolge ihrer geringeren sterischen Ansprüche.

Tab. 7. Produktverteilung bei der alkalischen Spaltung von 9 in Ether/Methanol-Gemischen

	Ether: CH ₃ OH		45	46	47	48	53	OR/OH
	Vol.-	Mol-Verhältnis						
Oxiran, NaHCO ₃	0	0	90.7	9.3	—	—	—	0
	0.5	0.4	71.0	5.9	21.1	1.3	0.7	0.27
	1	0.8	59.6	4.5	32.4	1.7	1.8	0.56
	2	1.6	53.7	4.5	36.9	2.0	2.9	0.72
	3	2.4	48.4	3.9	41.3	2.1	4.3	0.91
	7	5.7	39.8	2.9	47.5	2.2	7.6	1.34
Oxetan, NaHCO ₃	10	8.1	31.7	2.8	49.3	2.4	13.8	1.90
	0	0	90.7	9.3	—	—	—	0
	1.67	1.0	68.2	8.8	16.8	2.9	3.3	0.30
Oxetan, K ₂ CO ₃	3	1.86	67.1	9.2	16.9	3.7	3.1	0.31
	0	0	83.1	16.9	—	—	—	0
	1	0.62	55.1	17.6	14.8	9.3	3.2	0.38
Oxetan, NaOCH ₃ (1.0 M)	3	1.86	46.3	16.4	10.7	25.9	0.8	0.60
	0	0	42.6	57.4	—	—	—	0
	1	0.62	1.7	39.5	0.4	58.4	—	1.43
THF, NaHCO ₃	1	0.5	78.6	8.9	11.1	1.3	—	0.14
	2	1.0	80.2	9.5	9.2	1.1	—	0.11
	3	1.5	82.1	10.8	6.1	1.0	—	0.08
THF, K ₂ CO ₃	1	0.5	77.4	12.8	8.5	1.4	—	0.11
	3	1.5	66.5	25.4	6.0	2.1	—	0.09
THF, 0.5 M NaOCH ₃	1	0.5	9.1	67.6	0.8	22.5	—	0.30

2. Intramolekulare Reaktionen

Die Nachbargruppenbeteiligung von Etherfunktionen bei der Solvolyse von Halogeniden und Sulfonsäureestern wurde bereits intensiv untersucht^{10,12,16}). Kinetische Studien¹⁷) und Markierungsversuche¹⁸) ergaben maximale Effekte bei der Ausbildung fñnggliedriger Oxonium-Ionen (41, n = 4). Wir beschränkten uns auf diesen günstigsten Fall, da für den Austritt von Stickstoff aus aliphatischen Diazonium-Ionen nur geringe Nachbargruppenbeteiligung zu erwarten ist^{4a}).

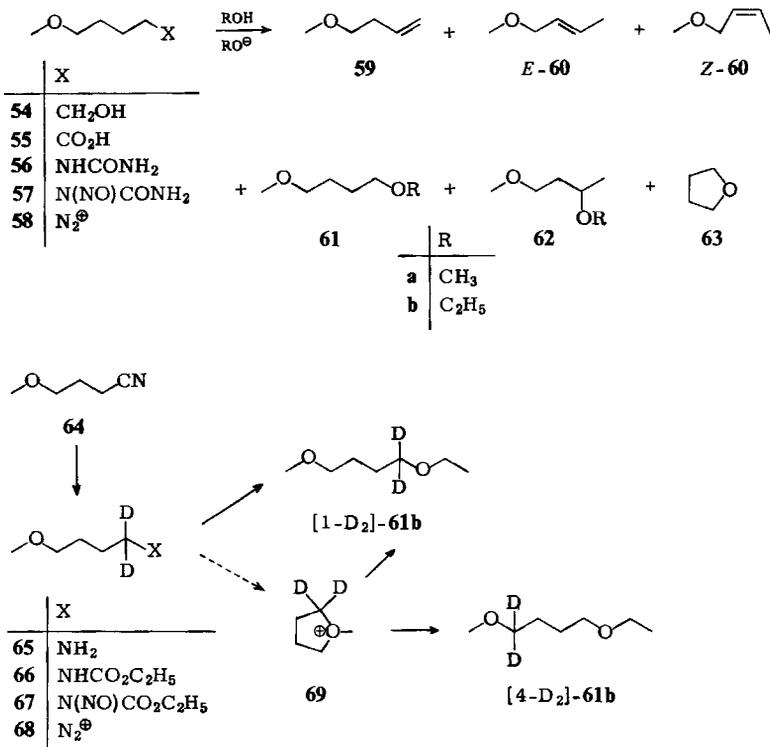
2.1. 4-Methoxy-1-butandiazonium-Ionen (58)

Aus 1,5-Pentandiol wurde über die Zwischenstufen 54–56 *N*-(4-Methoxybutyl)-*N*-nitrosoharnstoff (57) dargestellt. Die alkalische Spaltung von 57 in Methanol ergab 4-Methoxy-1-buten (59), 1-Methoxy-2-buten (60), 1,4-Dimethoxybutan (61 a), 1,3-Dimethoxybutan (62 a) und Tetrahydrofuran (63) (Tab. 8). Der Anteil an 1,2-H-Verschie-

Tab. 8. Produktverteilung bei der alkalischen Spaltung von 57 und 67

	59	<i>E</i> -60	<i>Z</i> -60	61	62	63
57, CH ₃ OH, NaHCO ₃	15.8	1.0	0.7	77.2	4.2	1.1
57, CH ₃ OH, K ₂ CO ₃	18.0	0.9	0.4	74.2	4.1	2.4
67, C ₂ H ₅ OH, NaHCO ₃	20.4	1.0	0.7	73.7	3.4	0.8
67, C ₂ H ₅ OH, K ₂ CO ₃	12.2	0.7	0.4	81.9	3.7	1.1

bung (Produkte **60** und **62**, 5–6%) war bei **57** deutlich kleiner als bei 1-Butandiazonium-Ionen (11%) und 1-Octandiazonium-Ionen (11%)¹⁹ (induktiver Effekt der Methoxygruppe?). Die geringe Ausbeute an Tetrahydrofuran (1–2%) ist kein verlässliches Maß eventueller Nachbargruppenbeteiligung, da 1-Methyltetrahydrofuranium-Ionen (**69**) vorwiegend unter Ringöffnung reagieren sollten^{10,11}. Um dies zu überprüfen, stellten wir aus 4-Methoxybutyronitril (**64**) durch Reduktion mit Lithiumaluminiumdeuterid [1-D₂]-4-Methoxybutanamin (**65**) her und überführten letzteres in das Nitrosocarbamat **67**. Die Produktverhältnisse bei der alkalischen Spaltung von **67** in Ethanol waren ähnlich wie mit **57** in Methanol (Tab. 8). C-1 und C-4 von 1-Ethoxy-4-methoxybutan (**61b**) ließen sich im ¹³C-NMR-Spektrum unterscheiden und durch Vergleich mit **61a** und 1,4-Diethoxybutan zuordnen (Tab. 9). In [D₂]-**61b** aus **67** war zu



Tab. 9. ¹³C-NMR-Spektren von 1,4-Dialkoxybutanen (CDCl₃, δ)

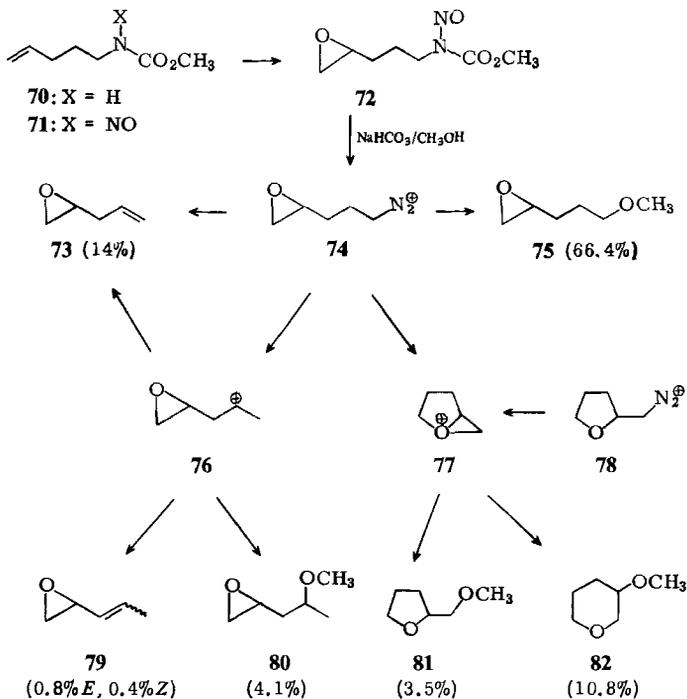
	1	2	3	4	1'	2'	4'
	72.5	26.3			58.4		
	70.3	26.6			65.8	15.0	
	70.3	26.4	26.3	72.6	66.0	15.1	58.4

≥ 90% C-1 deuteriert (das ^{13}C -NMR-Signal von C-1 zeigte höchstens 10% seiner normalen Intensität, das C-4-Signal war wenig verändert). Demnach entsteht aus **68** vorwiegend durch direkte Substitution $[1\text{-D}_2]\text{-61b}$; über das Oxonium-Ion **69** bilden sich maximal 10% $[4\text{-D}_2]\text{-61b}$. Die Nachbargruppenbeteiligung der Methoxygruppe beim Zerfall von **68** ist erwartungsgemäß gering.

2.2. 4,5-Epoxy-1-pentandiazonium-Ionen (**74**)

Wegen der hohen Reaktivität des Oxirans gegenüber Diazonium-Ionen und Carbokationen (Abschnitt 1.3.) wurde eine intramolekulare Variante dieses Systems untersucht. Während die Epoxidierung des bekannten *N*-Nitroso-*N*-(4-penten-1-yl)harnstoffs²⁰ nicht gelang, war sie mit dem entsprechenden Methylcarbamat **71** erfolgreich. Die Spaltung des Nitrosocarbamats **72** mit Natriumhydrogencarbonat in Methanol ergab 4,5-Epoxy-1-penten (**73**) und 1,2-Epoxy-5-methoxypentan (**75**) als unmittelbare Folgeprodukte des Diazonium-Ions **74**. Durch 1,2-H-Verschiebung entstanden 4,5-Epoxy-2-penten (**79**) und 1,2-Epoxy-4-methoxypentan (**80**). 2-(Methoxymethyl)tetrahydrofuran (**81**) und 3-Methoxytetrahydropyran (**82**) leiten sich vom bicyclischen Oxonium-Ion **77** ab. Grundsätzlich könnte aus **77** durch Angriff des Methanols an C-5 auch **75** hervorgehen. Dies ist jedoch wenig wahrscheinlich, da aus (2-Tetrahydrofuryl)methandiazonium-Ionen (**78**) zwar **82**, nicht aber **75** gebildet wurde²¹. Die Ausbeuten an **81** und **82** (Schema 5) sind daher ein verlässliches Maß der Nachbargruppen-

Schema 5



beteiligung (14%). Intramolekular bewirkt die Epoxyfunktion keine signifikante Reaktivitätssteigerung gegenüber Methoxygruppen. Eine mögliche Ursache ist die Ringspannung des bicyclischen Oxonium-Ions 77.

3. Diskussion

In der Konkurrenz um aliphatische Diazonium-Ionen und Carbokationen sind Alkohole den Ethern stets überlegen. Die Reaktivitätsabstufungen *n*-Butyl > Isobutyl bei Diazonium-Ionen, Allyl > *sec*-Butyl > *tert*-Butyl bei Carbokationen, Methoxy > Ethoxy und Oxiran > Oxetan > Tetrahydrofuran bei Ethern weisen auf das Vorherrschen sterischer Effekte hin. Intramolekular beteiligen sich Alkoxyfunktionen in 4-Stellung nachweisbar, aber wenig effektiv am Diazonium-Zerfall (< 20% cyclische Oxonium-Ionen). Unsere Resultate widerlegen die Vorstellung, daß aliphatische Diazonium-Ionen mit Nucleophilen ausschließlich über Ionenpaare reagieren²². Danach sollte in Alkohol/Ether-Gemischen nur der Alkohol (als Alkoxid) zum Zuge kommen. Die abgeschwächte, aber noch deutliche Reaktionsbereitschaft der Ether (als Beispiel nicht ionisierbarer Nucleophile) spricht für eine direkte Substitution mit S_N2-Charakter^{4a, 5}.

Experimenteller Teil

Umsetzungen in 1,2-Dimethoxyethan (16)/Ethanol: 50 mg (0.3 mmol) *N*-Butyl-*N*-nitrosoharnstoff (1)^{19, 23} bzw. *N*-(2-Methylpropyl)-*N*-nitrosoharnstoff (5)²⁴ in 2 ml DME/Ethanol-Gemisch (Tab. 1 und 2) wurden mit 0.20 g Natriumhydrogencarbonat bzw. Kaliumcarbonat (Suspension) bei Raumtemp. bis zur Entfärbung gerührt (40–120 h). Die Reaktionslösung wurde nach Kurzwegdestillation i. Vak. gaschromatographisch analysiert (157-m-Glaskapillare, belegt mit Marlophen 814 (Hüls), 80°C). Aus 1 entstanden 1-Ethoxybutan (14, 17.1 min)²⁵, 2-Ethoxybutan (15, 16.3 min)²⁶, 1-(2-Methoxyethoxy)butan (22, 36.2 min)²⁷ und 2-(2-Methoxyethoxy)butan (23, 28.7 min)²⁸ wie in Tab. 1 angegeben. Zusätzlich wurden nachgewiesen (nicht in Tab. 1 aufgeführt): Butene (10–20%, 14.9 min), Methoxyethan (20, 2–3%, 15.2 min) 2-Butanol (0.5%, 21.5 min), 1-Butanol (4–20%, 28.4 min), Ethyl-(1-methylpropyl)-carbonat (0.2%, 37.7 min)²⁹, Butyl-ethyl-carbonat (2–15%, 62.4 min)³⁰.

Aus 5 entstanden 1-Ethoxy-2-methylpropan (24, 19.4 min)²⁶, 2-Ethoxybutan (15, 19.5 min)²⁶, 2-Ethoxy-2-methylpropan (25, 19.2 min)²⁶, 1-(2-Methoxyethoxy)-2-methylpropan (26, 28.0 min)³¹ und 2-(2-Methoxyethoxy)butan (23, 28.3 min)²⁸ wie in Tab. 2 angegeben. Zusätzlich wurden nachgewiesen: Butene (3–30%, 18.3 min), *tert*-Butylalkohol (0.2–1.6%, 20.5 min), 2-Butanol (0.2–1.5%, 22.9 min), Isobutylalkohol (2.5–8.4%, 24.8 min), Ethyl-(1,1-dimethyl-ethyl)-carbonat (1.0–1.5%, 30.9 min)³⁰, Ethyl-(1-methylpropyl)-carbonat (0.6–0.8%, 37.1 min)²⁹ und Ethyl-(2-methylpropyl)-carbonat (4–11%, 39.6 min)³². 2-(2-Methoxyethoxy)-2-methylpropan (26.3 min)³³ befand sich nicht unter den Produkten.

Umsetzungen in 2-Methoxyethanol (29) und 2-Ethoxyethanol (30): 50 mg (0.3 mmol) Nitrosoharnstoff 1 oder 5 in 2 ml trockenem 2-Alkoxyethanol wurden mit 0.20 g Natriumhydrogencarbonat bzw. Kaliumcarbonat bei Raumtemp. bis zum Ende der Stickstoffentwicklung gerührt (Dauer zwischen 5 min bei K₂CO₃/2-Methoxyethanol und 24 h bei NaHCO₃/2-Ethoxyethanol). Die Reaktionslösungen wurden nach Kurzwegdestillation i. Vak. gaschromatographisch analysiert (wie oben). Aus 1 und 2-Methoxyethanol entstanden 1-(2-Methoxyethoxy)butan (22, 32.3

min)²⁷⁾, 2-(2-Methoxyethoxy)butan (**23**, 27.9 min)²⁸⁾, 1,2-Dimethoxyethan (**16**, 21.6 min), 1-Methoxybutan (**19**, 19.6 min)³⁴⁾, 2-Methoxybutan (**21**, 19.3 min)³⁴⁾, 2-Butoxyethanol (**34**, „Butylcellosolve“, 63.8 min), 2-(1-Methylpropoxy)ethanol (**35**, 47.6 min)³⁵⁾, wie in Tab. 3 angegeben. Ferner wurden nachgewiesen: Butene (6–8%, 18.5 min), 2-Butanol (0.3–0.6%, 22.8 min) und 1-Butanol (3–9%, 27.2 min). Aus **1** und 2-Ethoxyethanol entstanden 1-(2-Ethoxyethoxy)butan (**27**, 37.4 min)²⁷⁾, 2-(2-Ethoxyethoxy)butan (**28**, 31.2 min)²⁸⁾, 1,2-Diethoxyethan (**33**, 24.8 min), 1-Ethoxybutan (**14**, 20.2 min)²⁵⁾, 2-Ethoxybutan (**15**, 19.6 min)²⁶⁾, **34** (64.5 min) und **35** (48.0 min), wie in Tab. 3 angegeben; ferner Butene (10–11%, 18.5 min), 2-Butanol (0.3%, 22.8 min) und 1-Butanol (3–7%, 27.3 min).

Aus **5** und 2-Methoxyethanol erhielten wir 1-(2-Methoxyethoxy)-2-methylpropan (**36**, 27.6 min)³¹⁾, 2-(2-Methoxyethoxy)butan (**23**, 27.9 min)²⁸⁾, 2-(2-Methoxyethoxy)-2-methylpropan (**37**, 25.8 min)³³⁾, 1,2-Dimethoxyethan (**16**), 2-(2-Methylpropoxy)ethanol (**40**, 48.6 min)³⁵⁾ und 2-(1-Methylpropoxy)ethanol (**35**, 47.6 min)³⁵⁾ (Tab. 4); ferner Butene (11–13%, 18.3 min), *tert*-Butylalkohol (1–2%, 20.5 min), 2-Butanol (0–0.8%, 22.8 min) und Isobutylalkohol (2–7%, 24.2 min). Die Produkte aus **5** und 2-Ethoxyethanol wurden auf einer 125-m-Glaskapillare, belegt mit Polypropylenglycol, bei 100°C analysiert: 1-(2-Ethoxyethoxy)-2-methylpropan (**38**, 25.6 min)²⁸⁾, 2-(2-Ethoxyethoxy)butan (**28**, 25.8 min)²⁸⁾, 2-(2-Ethoxyethoxy)-2-methylpropan (**39**, 23.1 min)³³⁾, 1,2-Diethoxyethan (**33**, 18.7 min) und 2-(2-Methylpropoxy)ethanol (**40**, 34.3 min)³⁵⁾ (Tab. 4); ferner Butene (5–8%, 13.1 min), *tert*-Butylalkohol (1%, 14.5 min), 2-Butanol (0.3–0.7%, 16.3 min) und Isobutylalkohol (2–4%, 17.7 min).

Umsetzungen in Oxiran/Methanol: In einer Druckbirne wurde bei –20°C Methanol vorgelegt und durch Einkondensieren von Oxiran das gewünschte Mischungsverhältnis (Tab. 5–7) hergestellt. Man gab 0.10 g Nitrosoharnstoff und 0.30 g Natriumhydrogencarbonat zu, verschloß die Druckbirne und ließ bei Raumtemp. bis zur Entfärbung rühren (2–5 Tage). Zur GC-Analyse der Reaktionslösung dienten Kapillarsäulen: 157 m Marlophen 814 (Hüls), 80°C und 128 m Polypropylenglycol, 60°C, zur Trennung der leichtflüchtigen Produkte und 35 m Siliconöl OV 101, 90°C für die höher siedenden Anteile.

Die aus **1** in Oxiran/Methanol erhaltenen Produkte **19**, **21**, **22 a** und **23 a** (Tab. 5) bildeten sich auch aus **1** und 2-Methoxyethanol (**29**) (Tab. 3). Da aus Oxiran/Methanol (2:1)/NaHCO₃ nach 5 Tagen nur 0.2% **29** entstanden, können sich keine signifikanten Produktanteile von **29** ableiten. Wie unter 1.1. fanden wir mit abnehmender Polarität (höherem Oxiran-Anteil) zunehmende Mengen an Butenen (4–13%), 1-Butanol (2–3%), 2-Butanol (0.3–1.4%) und 1-Butyl-methylcarbonat (3–7%). Durch Umsetzung von 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol (Diethylenglycolmonomethylether) mit Natriumhydrid und überschüssigem 1- bzw. 2-Brombutan (4 h Rückfluß) erhielten wir Vergleichspräparate von 1-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]butan (**49 a**) [NMR (CCl₄): δ = 0.7–1.1 m (3H), 1.15–1.65 m (4H), 3.30 s (3H), 3.3–3.7 m (10H)] und 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]butan (**50 a**) [NMR (CCl₄): δ = 0.88 t (J = 7 Hz, 3H), 1.06 d (J = 6 Hz, 3H), 1.32 p (J = 6 Hz, 2H), 3.29 s (3H), 3.3–3.7 m (9H)].

Aus **5** entstanden durch Umsetzung mit Methanol 1-Methoxy-2-methylpropan (**43**)³⁴⁾, 2-Methoxy-2-methylpropan (**44**)³⁴⁾ und 2-Methoxybutan (**21**). Der Ringöffnung des Oxirans entstammen die schon aus 2-Methoxyethanol erhaltenen Diether **23 a**, **36 a** und **37 a** (Tab. 6). Die Trietherfraktion bestand aus 1-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]-2-methylpropan (**51 a**) und 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]-2-methylpropan (**52 a**) im Verhältnis 1:1.2. Etwa vorhandenes **50 a** wurde von **51 a** nicht getrennt. Vergleichspräparate von **51 a** [NMR (CCl₄): δ = 0.9 d (J = 6.5 Hz, 6H), 1.8 m (1H), 3.13 d (J = 6 Hz, 2H), 3.27 s (3H), 3.3–3.7 m (8H)] und **52 a** [NMR (CCl₄): δ = 1.13 s (9H), 3.28 s (3H), 3.3–3.6 m (8H)] erhielten wir wie oben durch Alkylierung von Diethylenglycolmonomethylether.

Die Umsetzung von *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff (**9**)⁸⁾ mit Oxiran/Methanol/NaHCO₃ ergab neben 3-Methoxypropen (**45**) und Methoxycyclopropan (**46**)³⁶⁾ als Oxiran-Folgeprodukte 3-(2-Methoxyethoxy)propen (**47a**)³⁷⁾, (2-Methoxyethoxy)cyclopropan (**48a**) und 3-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]propen (**53a**)³⁸⁾ (Tab. 7). Um isolierbare Mengen von **48a** zu erhalten, tropfte man zu einer Lösung von 0.4 g (17 mmol) Natrium in 30 ml trockenem 2-Methoxyethanol bei -15°C langsam 2.0 g (15 mmol) **9** in 10 ml 2-Methoxyethanol. Unter Erwärmung auf Raumtemp. ließ man 2.5 h rühren, löste Feststoffe durch Zugabe von Wasser und schüttelte viermal mit je 40 ml Ether aus. Die vereinigten Etherauszüge wurden mit 40 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destillativ eingengt. Nach Kurzwegdestillation des Rückstands i. Vak. isolierte man **48a** durch präp. GC (5-m-Säule, mit 10% Siliconöl DC 200 auf Chromosorb P, 120°C). - NMR (CDCl₃): δ = 0.4–0.65 m (4H), 3.3 m (1H), 3.38 s (3H), 3.8 A₂B₂-System (4H).
C₆H₁₂O₂ (116.2) Ber. C 62.04 H 10.41 Gef. C 61.99 H 10.49

Umsetzungen in Oxetan/Methanol: Oxetan wurde nach Lit.³⁹⁾ dargestellt und den Angaben für 1,2-Dimethoxyethan entsprechend umgesetzt. Einander ergänzende GC-Analysen führten wir mit Kapillarsäulen durch (157 m Marlophen, 80°C und 35 m OV 101, 115°C). Aus **1** entstanden 1- und 2-Methoxybutan (**19**, **21**), ferner durch Ringöffnung des Oxetans 1-(3-Methoxypropoxy)butan (**22b**)⁴⁰⁾, 2-(3-Methoxypropoxy)butan (**23b**) und 1-[3-(3-Methoxypropoxy)propoxy]butan (**49b**) (Tab. 5). Ein Vergleichspräparat von **23b** erhielten wir aus Natrium-3-methoxypropanolat und überschüssigem 2-Brombutan (4 h Rückfluß); **49b** wurde aus Kalium-3-butoxypropanolat²⁷⁾ und 1-Brom-3-methoxypropan⁴¹⁾ dargestellt und durch präp. GC isoliert.

23b: NMR (CCl₄): δ = 0.88 t (*J* = 6.5 Hz, 3H), 1.07 d (*J* = 6.0 Hz, 3H), 1.32 m (2H), 1.70 p (*J* = 6.5 Hz, 2H), 3.23 s (3H), 3.2–3.5 m (5H).

C₈H₁₈O₂ (146.2) Ber. C 65.71 H 12.41 Gef. C 65.82 H 12.39

49b: NMR (CCl₄): δ = 0.8–1.1 m (3H), 1.2–1.9 m (8H), 3.22 s (3H), 3.25–3.5 m (10H).

C₁₁H₂₄O₃ (204.3) Ber. C 64.66 H 11.84 Gef. C 64.55 H 11.78

5 lieferte die bekannten Methoxyalkane **21**, **43** und **44**, dazu als Oxetan-Folgeprodukte **23b** (s. o.), 1-(3-Methoxypropoxy)-2-methylpropan (**36b**) und 2-(3-Methoxypropoxy)-2-methylpropan (**37b**) (Tab. 6). Zum Vergleich stellten wir **36b** aus Natrium-3-methoxypropanolat und 1-Brom-2-methylpropan, **37b** aus Kalium-*tert*-butylat und 1-Brom-3-methoxypropan⁴¹⁾ her (Isolierung durch präp. GC 3 m Carbowax, 130°C).

36b: NMR (CCl₄): δ = 0.88 d (*J* = 6 Hz, 6H), 1.5–2.1 m (3H), 3.06 d (*J* = 6.5 Hz, 2H), 3.25 s (3H), 3.35 t (*J* = 6.5 Hz, 2H), 3.38 t (*J* = 6.5 Hz, 2H).

37b: NMR (CCl₄): δ = 1.12 s (9H), 1.62 p (*J* = 6.5 Hz, 2H), 3.22 s (3H), 3.34 t (*J* = 6.5 Hz, 4H).

C₈H₁₈O₂ (146.2) Ber. C 65.71 H 12.41 **36b**: Gef. C 65.82 H 12.47

37b: Gef. C 65.68 H 12.43

Die Umsetzung von **9** ergab neben **45** und **46** durch Oxetan-Ringöffnung 3-(3-Methoxypropoxy)propen (**47b**), (3-Methoxypropoxy)cyclopropan (**48b**) und 3-[3-(3-Methoxypropoxy)propoxy]propen (**53b**) (Tab. 7). Zum Vergleich erhielten wir **47b** aus Allylalkohol, Natriumhydrid und 1-Brom-3-methoxypropan, **48b** (analog zu **48a**) aus **9** und 3-Methoxypropanol. Zur Darstellung von **53b** ließ man das Natriumsalz des Allylalkohols zunächst mit überschüssigem 1,3-Dibrompropan reagieren und setzte das entstandene 1-Brom-3-(propenyloxy)propan mit Natrium-3-methoxypropanolat um.

47b: NMR (CCl₄): δ = 1.75 p (*J* = 6.5 Hz, 2H), 3.26 s (3H), 3.37 t (*J* = 6.5 Hz, 2H), 3.43 t (*J* = 6.5 Hz, 2H), 3.85 dt (*J* = 5 und 1.5 Hz, 2H), 4.9–5.4 m (2H), 5.55–6.05 m (1H).

48b: NMR (CDCl₃): δ = 0.4–0.6 m (4H), 1.82 p (J = 6.4 Hz, 2H), 3.23 m (1H), 3.33 s (3H), 3.43 t (J = 6.4 Hz, 2H), 3.58 t (J = 6.4 Hz, 2H).

C₇H₁₄O₂ (130.2) Ber. C 64.58 H 10.84 **47b**: Gef. C 64.48 H 10.75
48b: Gef. C 64.61 H 10.73

53b: NMR (CCl₄): δ = 1.75 m (4H), 3.20 s (3H), 3.2–3.5 m (8H), 3.9 m (2H), 4.9–5.3 m (2H), 5.5–6.1 m (1H).

C₁₀H₂₀O₃ (188.3) Ber. C 63.12 H 10.70 Gef. C 63.47 H 10.46

Umsetzungen in Tetrahydrofuran/Methanol: Man folgte den Angaben für DME/Methanol und analysierte auf 157 m Marlophen, 80°C bzw. 128 m Polypropylenglycol, 60°C. Da nur wenig Etherspaltung eintrat (Tab. 5–7) wurde nach Produkten **49c**–**53c** nicht gesucht.

Mit **1** entstanden als THF-Folgeprodukte 1-Butoxy-4-methoxybutan (**22c**) und 1-Methoxy-4-(1-methylpropoxy)butan (**23c**). Außerdem fanden wir 1- und 2-Methoxybutan (**19**, **21**) (Tab. 5) und die üblichen Nebenprodukte (Butene, Butanole, Kohlensäureester). Zum Vergleich wurden **22c**⁴⁰) und **23c** aus 1-Brom-4-methoxybutan und 1- bzw. 2-Butanol hergestellt.

23c: NMR (CCl₄): δ = 0.88 t (J = 6.5 Hz, 3H), 1.05 d (J = 6.5 Hz, 3H), 1.2–1.7 m (6H), 3.05–3.65 m, darin 3.22 s (zusammen 8H).

C₉H₂₀O₂ (160.3) Ber. C 67.45 H 12.58 Gef. C 67.41 H 12.49

Mit **5** erhielten wir 1-Methoxy-4-(2-methylpropoxy)butan (**36c**) neben **23c** und den Monoethern **21**, **43** und **44**, jedoch kein 1-(1,1-Dimethylethoxy)-4-methoxybutan (**37c**) (Tab. 6). Zur Darstellung von **36c** und **37c** wurde 1-Brom-4-methoxybutan mit den Alkoholaten von 2-Methyl-1-propanol bzw. 2-Methyl-2-propanol umgesetzt (präp. GC auf 2 m Marlophen, 120°C).

36c: NMR (CCl₄): δ = 0.85 d (J = 6 Hz, 6H), 1.4–2.05 m (5H), 2.95–3.6 m, darin 3.23 s (zusammen 9H).

37c: NMR (CCl₄) δ = 1.11 s (9H), 1.5 m (4H), 3.1–3.4 m, darin 3.22 s (zusammen 7H).

C₉H₂₀O₂ (160.3) Ber. C 67.45 H 12.58 **36c**: Gef. C 67.42 H 12.60
37c: Gef. C 67.55 H 12.60

9 ergab neben 3-Methoxypropen (**45**) und Methoxycyclopropan (**46**) als THF-Folgeprodukte 1-Methoxy-4-(3-propenyloxy)butan (**47c**) und (4-Methoxybutoxy)cyclopropan (**48c**) (Tab. 7). Zum Vergleich gewannen wir **47c** aus 1-Brom-4-methoxybutan und Allylalkohol, **48c** aus **9** und 4-Methoxybutanol (nach der Vorschrift für **48a**) (präp. GC auf 5 m Siliconöl C 200, 140°C).

47c: NMR (CCl₄): δ = 1.5 m (4H), 3.05–3.45 m, darin 3.20 s (zusammen 7H), 3.80 dm (J = 5 Hz, 2H), 4.85–5.3 m (2H), 5.5–6.05 m (1H).

48c: NMR (CDCl₃): δ = 0.4–0.6 m (4H), 1.6 m (4H), 3.2 m (1H), 3.25–3.6 m, darin 3.32 s (zusammen 7H).

C₈H₁₆O₂ (144.2) Ber. C 66.63 H 11.18 **47c**: Gef. C 66.51 H 11.19
48c: Gef. C 66.79 H 11.06

N-(4-Methoxybutyl)-*N*-nitrosoharnstoff (**57**): Durch Methylierung von 1,5-Pentandiol (Natrium, Methyljodid)⁴²) erhielten wir mit 89% Ausb. 5-Methoxypentanol (**54**), das mit Natriumdichromat/Schwefelsäure/Aceton (3 h Raumtemp.) zu 5-Methoxypentansäure (**55**, 73% Ausb.) oxidiert wurde (die Darstellung von **55** durch Malonester-Synthese ist in Lit.⁴³) beschrieben). Der Curtius-Abbau von **55** nach Vorschriften in Lit.^{44,45}) ergab mit 28% Ausb. *N*-(4-Methoxybutyl)harnstoff (**56**), Schmp. 87.5–88°C (aus Essigester). – NMR (CDCl₃): δ = 1.4–1.85 m (4H), 2.9–3.6 m (4H), 3.28 s (3H), 4.8, s, br (2H), 5.35 s, br (1H).

C₆H₁₄N₂O₂ (146.2) Ber. C 49.30 H 9.65 N 19.16 Gef. C 49.22 H 9.63 N 19.18

Zu 1.5 g (10 mmol) **56** und 2.4 g wasserfreiem Natriumacetat in 280 ml Ether wurden bei -78°C 1.0 g (11 mmol) Distickstofftetroxid in 20 ml Ether langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf 0°C wurden die Feststoffe abgesaugt und mit Ether gewaschen. Die vereinigten Etherlösungen wusch man mit Eiswasser, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte den Ether ohne Erwärmen im Rotationsverdampfer. Das verbleibende gelbe Öl erstarrte nach längerem Stehenlassen bei -20°C . Ausb. 1.14 g (65%) **57**, Schmp. $69-70^{\circ}\text{C}$ (Zers.) (aus Ether). – NMR (CDCl_3): $\delta = 1.3-1.7$ m (4H), 3.2–3.5 m, darin 3.30 s (zusammen 5H), 3.65–4.0 m (2H), 6.3–7.0 br (2H).

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ (175.2) Ber. C 41.13 H 7.48 N 23.99 Gef. C 41.14 H 7.41 N 24.02

17.5 mg (0.1 mmol) **57** wurden in 0.8 ml trockenem Methanol mit 0.7 mmol Natriumhydrogencarbonat (59 mg) bzw. Kaliumcarbonat (97 mg) bei Raumtemp. bis zur Entfärbung gerührt (4 h bzw. 5 min). Nach Kurzwegdestillation i. Vak. wurde die Reaktionslösung gaschromatographisch analysiert (157 m Marlophen, 80°C ; 128 m Polypropylenglycol, 60°C ; 35 m Siliconöl OV 101, 70°C). Mengenangaben für 4-Methoxy-1-buten (**59**)⁴⁶, (*E*)- und (*Z*)-1-Methoxy-2-buten (**60**)⁴⁷, 1,4-Dimethoxybutan (**61a**)⁴⁸, 1,3-Dimethoxybutan (**62a**)⁴⁹ und Tetrahydrofuran (**63**) enthält Tab. 8. Zusätzlich wurden mit NaHCO_3 5% (4-Methoxybutyl)-methylcarbonat gefunden, zum Vergleich dargestellt aus 4-Methoxybutanol und Chlorameisensäure-methylester in Pyridin (87% Ausb.). – NMR (CCl_4): $\delta = 1.65$ m (4H), 3.25 s (3H), 3.32 t ($J = 6$ Hz, 2H), 3.67 s (3H), 4.10 t ($J = 6$ Hz, 2H).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$ (162.2) Ber. C 51.84 H 8.70 Gef. C 51.81 H 8.69

N-([1- D_2]-4-Methoxybutyl)-*N*-nitrosocarbamidssäure-ethylester (**67**): Zu 3.1 g (74 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid in 60 ml Ether tropfte man 12.0 g (0.12 mol) 4-Methoxybutyronitril (**64**)⁴³ in 40 ml Ether und rührte 16 h bei Raumtemp. Nach Hydrolyse mit 30 ml 1 *N* KOH wurde abgesaugt und gründlich mit Ether gewaschen. Die Etherphase trennte man durch Kurzwegdestillation von gelösten Feststoffen, trocknete über Kaliumcarbonat und fraktionierte bei Normaldruck: 5.2 g (42%) [1- D_2]-4-Methoxybutanamin (**65**), Sdp. $144-145^{\circ}\text{C}$ (Sdp. der undeutierten Verbindung $142-145^{\circ}\text{C}$ ⁵⁰ bzw. 141°C ⁵¹). Umsetzung von **65** mit Chlorameisensäure-ethylester/Natronlauge nach Lit.⁵² ergab mit 67% Ausb. *N*-([1- D_2]-4-Methoxybutyl)carbamidsäure-ethylester (**66**), Sdp. $103-105^{\circ}\text{C}/2$ Torr. – NMR (CCl_4): $\delta = 1.20$ t ($J = 7$ Hz, 3H), 1.45 bis 1.7 m (4H), 3.21 s (3H), 3.30 t ($J = 6$ Hz, 2H), 3.97 q ($J = 7$ Hz, 2H), 4.9 s, br (1H). Die Nitrosierung von **66** (4.66 g = 26 mmol) mit N_2O_4 (3.7 g = 40 mmol) folgte den Angaben für **57** (1 h -60°C , 2 h -15°C) und ergab 5.22 g **67** (gelbes Öl), das wegen seiner Zersetzlichkeit als Rohprodukt weiterverarbeitet wurde. – NMR (CDCl_3): $\delta = 1.45$ t ($J = 7$ Hz) und 1.3–1.75 m (zusammen 7H), 3.31 s und 3.34 m (zusammen 5H), 4.55 q ($J = 7$ Hz, 2H).

Zur Produktanalyse wurde **67** analog **57** in Ethanol mit Natriumhydrogencarbonat bzw. Kaliumcarbonat umgesetzt. Neben **59**, **60** und **63** entstanden 1-Ethoxy-4-methoxybutan (**61b**) und 3-Ethoxy-1-methoxybutan (**62b**) (Tab. 8). Vergleichspräparate von **61b**³¹ und **62b** erhielten wir aus 4-Methoxy-1-butanol bzw. 4-Methoxy-2-butanol mit Natrium und Ethyliodid.

62b: NMR (CCl_4): $\delta = 1.07$ d ($J = 6$ Hz, 3H), 1.13 t ($J = 6$ Hz, 3H), 1.58 q ($J = 6$ Hz, 2H), 3.20 s (3H), 3.2–3.6 m (5H).

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$ (133.2) Ber. C 63.12 H 12.11 Gef. C 63.13 H 12.09

Zur Isolierung von [D_2]-**61b** wurden 4.5 g (24 mmol) **67** in 40 ml Deuterioethanol mit 5 g Natriumcarbonat 4 d bei Raumtemp. gerührt. (In Ethanol wäre H/D-Austausch über das Diazo-Diazonium-Gleichgewicht zu befürchten.) Man verdünnte mit 15 ml Wasser und extrahierte kontinuierlich mit *n*-Pentan. Der Pentanauszug wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und durch Destillation über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen eingeeengt. Anschließend trennte man **61b** durch präp. GC ab

(5-m-Säule mit Carbowax 20 M auf Chromosorb P, 145 °C, Ret.-Zeit 19 min). Zur ¹³C-NMR-Spektroskopie der 1,4-Dialkoxybutane siehe 2.1. und Tab. 9.

N-(4,5-Epoxyentyl)-*N*-nitrosocarbamidsäure-methylester (**72**): 4-Penten-1-ylamin wurde nach Lit.²⁰ aus 4-Penten-1-ol durch Gabriel-Synthese hergestellt. Mit Chlorameisensäure-methylester/Natronlauge erhielt man nach Lit.⁵² *N*-(4-Penten-1-yl)carbamidsäure-methylester (**70**, Ausb. 85%). Nach GC (35-m-Kapillarsäule mit Siliconöl OV 101, 70 °C) enthielt **70** (wie auch 4-Penten-1-ol und 4-Penten-1-ylamin) ca. 10% Isomere. Durch HPLC (LiChrosorb Si 60, 7 μ, 7 ml/min Ether/*n*-Hexan 1:1) konnten diese abgetrennt und **70** mit einer Reinheit von 99.8% erhalten werden. – NMR (CDCl₃): δ = 1.3–1.8 m (2H), 2.07 q (*J* = 6.5 Hz, 2H), 3.18 q (*J* = 6.5 Hz, 2H), 3.63 s (3H), 4.8–5.2 m (2H und NH), 5.3–6.1 m (1H).

Nitrosierung nach der Vorschrift für **57** ergab *N*-Nitroso-*N*-(4-penten-1-yl)carbamidsäure-methylester (**71**) mit 71% Ausb. als zersetzliches, gelbes Öl. – NMR (CDCl₃): δ = 1.1–1.8 m (2H), 2.00 q (*J* = 6.5 Hz, 2H), 3.8 m (2H), 4.10 s (3H), 4.9–5.2 m (2H), 5.5–6.0 m (1H).

0.40 g rohes **71** in 25 ml Methylenchlorid wurden mit 0.4 g Natriumacetat und 2.0 g 40proz. Peressigsäure 42 h bei Raumtemp. gerührt. Man wusch mit Eiswasser neutral, trocknete über Magnesiumsulfat und engte am Rotationsverdampfer ein: 0.35 g gelbes Öl. Durch HPLC (LiChrosorb Si 60, 7 μ, 7 ml/min Ether/Hexan 3:2) wurde **72** (Ret.-Zeit 33 min) von nicht umgesetztem **71** (Ret.-Zeit 30 min) getrennt. – NMR (CDCl₃): δ = 1.4–1.7 m (4H), 2.45 dd (*J* = 5.0 und 2.6 Hz, 1H), 2.75 dd (*J* = 5.0 und 3.9 Hz, 1H), 2.9 m (1H), 3.8 m (2H), 4.10 s (3H).

72 wurde in Methanol nach den Angaben für **57** umgesetzt. GC-Analyse auf vier verschiedenen Kapillarsäulen zeigte (in der Reihenfolge der Elution) (2-Propenyl)oxiran (**73**)^{53, 54} (14.0, 12.3%), (*E*)-(1-Propenyl)oxiran (*E*-**79**)^{54, 55} (0.8, 0.6%), (*Z*)-(1-Propenyl)oxiran (*Z*-**79**)^{54, 55} (0.4, 0.3%), 1,2-Epoxy-4-methoxypentan (**80**, Isomeres A) (2.1, 2.0%), 2-(Methoxymethyl)tetrahydrofuran (**81**)⁵⁶ (3.5, 5.1%), 1,2-Epoxy-4-methoxypentan (**80**, Isomeres B) (2.0, 1.9%), 3-Methoxytetrahydropyran (**82**)⁵⁶ (10.8, 12.9%) und 1,2-Epoxy-5-methoxypentan (**75**)⁵⁷ (66.4, 64.9%). Von den Ausbeutangaben bezieht sich die erste auf Natriumhydrogencarbonat, die zweite auf Kaliumcarbonat als Base. Durch Ringöffnung von **75** mit 1 *N* NaOCH₃ (3 h Rückfluß) erhältliches 1,5-Dimethoxy-2-pentanol⁵⁸ und 1,4-Dimethoxy-1-pentanol⁵⁸ befand sich nicht unter den Reaktionsprodukten von **72**. Damit ist ausgeschlossen, daß **72** zunächst mit Methanol reagiert und erst dann die Nitrosocarbat-Spaltung erfolgt.

Zur Darstellung von 1,2-Epoxy-4-methoxypentan (**80**) wurden zu 2.2 g (22 mmol) 4-Methoxy-1-penten⁵⁹ in 50 ml Methylenchlorid bei 0 °C 0.3 g Natriumacetat in 5.7 ml 35proz. Peressigsäure getropft und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung wie bei **72** trennte man die diastereomeren Epoxide durch präp. GC (3-m-Säule mit Marlophen 814 auf Chromosorb P, 80 °C) von nicht umgesetztem Alken. – NMR (CDCl₃): Isomeres A: δ = 1.21 d (*J* = 6 Hz, 3H), 1.3 bis 2.0 m (2H), 2.50 dd (*J* = 5.0 und 2.5 Hz, 1H), 2.81 dd (*J* = 5.0 und 4.0 Hz, 1H), 3.05 m (1H), 3.38 s (3H), 3.55 m (1H). – Isomeres B: δ = 1.25 d (*J* = 6.0 Hz, 3H), 1.73 td (*J* = 6.0 und 4.0 Hz, 2H), 2.50 dd (*J* = 5.0 und 2.5 Hz, 1H), 2.8 m (1H), 3.0 m (1H), 3.30 s (3H), 3.52 sext. (*J* = 6 Hz, 1H).

C₆H₁₂O₂ (116.2) Ber. C 62.04 H 10.41 A + B: Gef. C 61.95 H 10.38

- 1) 40. Mittell.: W. Kirmse und S. Brandt, Chem. Ber. **117**, 2510 (1984).
- 2) H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, J. Prakt. Chem. **147**, 257 (1937); H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil und G. Willfang, ebenda **154**, 83 (1939).
- 3) H. Perst, Oxonium Ions in Organic Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- 4) Zusammenfassungen: ^{4a)} W. Kirmse, Angew. Chem. **88**, 273 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 251 (1976). – ^{4b)} J. F. McGarrity in The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups (Hrsg. S. Patai), S. 185 – 190, Wiley, Chichester 1978.
- 5) W. Kirmse, O. Schnurr und H. Jendralla, Chem. Ber. **112**, 2120 (1979).
- 6) R. Singer, E. Eibler und J. Sauer, Tetrahedron Lett. **23**, 1135 (1982).
- 7) A. Streitwieser und W. D. Schaeffer, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2888 (1957).
- 8) W. Kirmse und H. Schütte, Chem. Ber. **101**, 1674 (1968).
- 9) W. Kirmse und T. Engbert, Angew. Chem. **91**, 240 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 228 (1979).
- 10) E. L. Allred und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3991 (1967).
- 11) J. F. McGarrity und T. Smyth, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7303 (1980).
- 12) E. L. Allred und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4012 (1967).
- 13) S. Searles und M. Tamres, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3704 (1951).
- 14) S. Searles und M. Tamres in The Chemistry of the Ether Linkage (Hrsg. S. Patai), S. 243, Wiley, London 1967.
- 15) R. Wegler in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. XIV/2 (Hrsg. E. Müller), S. 556, Thieme, Stuttgart 1963.
- 16) Zusammenfassungen: ^{16a)} Lit.³⁾, Kap. 6.1. – ^{16b)} B. Capon und S. P. McManus, Neighboring Group Participation, Kap. 4.1., Plenum, New York 1976.
- 17) S. Winstein, E. Allred, R. Heck und R. Glick, Tetrahedron **3**, 1 (1968).
- 18) M. J. Blandamer, H. S. Golinkin und R. E. Robertson, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2678 (1969).
- 19) W. Kirmse und G. Wächtershäuser, Liebigs Ann. Chem. **707**, 44 (1967).
- 20) W. Kirmse und D. Graßmann, Chem. Ber. **99**, 1746 (1966).
- 21) Eine Publikation über 2- und 3-Tetrahydrofuryl-methandiazonium-Ionen ist in Vorbereitung, vgl. a. U. Jansen, Dissertation, Univ. Bochum 1983.
- 22) B. Gold, A. Deshpande, W. Linder und L. Hines, J. Am. Chem. Soc. **106**, 2072 (1984), und dort zit. Lit.
- 23) E. A. Werner, J. Chem. Soc. **115**, 1093 (1919).
- 24) F. v. Bruchhausen und H. Hoffmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **74**, 1584 (1941), dort S. 1593.
- 25) A. I. Vogel, J. Chem. Soc. **1948**, 616.
- 26) J. F. Norris und G. W. Rigby, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2088 (1932).
- 27) E. M. Van Duzee und H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. **57**, 147 (1935).
- 28) BASF A. G. (Erf. K. Oppenländer, F. Merger, R. Strickler, F. Hovemann, H. Schmidt, K. Starke und W. Vodiacka), D.A.S. 2906604 (21.1.1979) [Chem. Abstr. **94**, 178011 h (1981)].
- 29) Z. Barneis, Y. Broeir und S. Bittner, Chem. Ind. (London) **1976**, 526.
- 30) M. H. Palomaa, E. J. Salmi und K. Suoja, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 313 (1939).
- 31) J. M. Googin, W. L. Harper, L. R. Phillips und F. W. Postma, Nucl. Sci. Eng. **17**, 586 (1963) [Chem. Abstr. **61**, 7904e (1964)].
- 32) E. H. White und D. W. Grisley, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1191 (1961).
- 33) T. W. Evans und K. R. Edlund, Ind. Eng. Chem. **28**, 1181 (1936).
- 34) G. M. Bennett und W. G. Philip, J. Chem. Soc. **1928**, 1930.
- 35) R. C. Tallman, J. Am. Chem. Soc. **56**, 126 (1934).
- 36) W. T. Olson, H. F. Hipscher, C. M. Buess, I. A. Goodman, I. Hart, J. H. Lamneck und L. C. Gibbons, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2451 (1947).
- 37) L. Boksányi, O. Liardon und E. Kováts, Helv. Chim. Acta **59**, 717 (1976).
- 38) J. D. Birchall, J. G. Carey und A. J. Howard, Nature (London) **266**, 154 (1977).
- 39) C. R. Noller, Org. Synth., Coll. Vol. III, 835 (1955).
- 40) L. L. Burger, J. Chem. Eng. Data **9**, 112 (1964).
- 41) H. Erlenmeyer und R. Marbet, Helv. Chim. Acta **29**, 1946 (1946).
- 42) R. Pummerer und M. Schönamsgruber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 1834 (1939).
- 43) J. Harrower, J. Chem. Soc. **1931**, 2048.
- 44) W. Kirmse und F. Scheidt, Chem. Ber. **103**, 3711 (1970).
- 45) W. Kirmse und T. Olbricht, Chem. Ber. **108**, 2606 (1975).
- 46) W. Kirmse und M. Kapps, Chem. Ber. **101**, 994 (1968).
- 47) W. Kirmse und M. Buschhoff, Chem. Ber. **100**, 1491 (1967).

- 48) *N. Hamaide*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1958**, 306.
49) *O. C. Dermer* und *J. J. Hawkins*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4595 (1952).
50) *J. Schlinck*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 947 (1899).
51) *H. Budzikiewicz* und *R. Pesch*, Org. Mass Spectrom. **9**, 861 (1974).
52) *D. L. J. Clive*, *V. Farina*, *A. Snigh*, *C. K. Wong*, *W. A. Kiel* und *S. M. Menchen*, J. Org. Chem. **45**, 2120 (1980).
53) *T. Bergqvist*, Sven. Kem. Tidskr. **59**, 27 (1947) [Chem. Abstr. **31**, 5095 f (1949)].
54) *H. C. Brown* und *G. J. Lynch*, J. Org. Chem. **46**, 930 (1981).
55) *A. N. Pudovik* und *B. E. Ivanov*, Zh. Obshch. Khim. **26**, 1910 (1956) [Chem. Abstr. **51**, 4945 b (1957)].
56) *V. Prey* und *J. Bartsch*, Liebigs Ann. Chem. **712**, 201 (1968).
57) *R. Paul*, Ann. Chim. (Paris) **18**, 303 (1932).
58) *R. Paul*, Ann. Chim. (Paris) **18**, 353 (1932).
59) *E. R. Novak* und *D. S. Tarbell*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 73 (1967).

[214/84]