

Desaminierungsreaktionen, 44<sup>1)</sup>

## Zerfall von 1-Alkylcyclopropandiazonium-Ionen

Wolfgang Kirmse\*, Jutta Rode und Klaus Rode

Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 21. Juli 1986

1-Methyl- (17), 1,2-Dimethyl- (41, 44), 1-Propyl- (64), 1-(1-Methylethyl)cyclopropandiazonium-Ionen (80) und [1,1'-Bicyclopropyl]-1-diazonium-Ionen (93) wurden durch alkalische Spaltung der entsprechenden Nitrosocarbamate in Methanol erzeugt. Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung und nucleophile Substitution sind die alleinigen Reaktionen von 17, 41, 44 und 93, während bei 64 und 80 Eliminierung und 1,2-Verschiebung eines  $\alpha$ -Wasserstoffs zunehmend konkurrieren. Die Stereochemie von Ringöffnung und nucleophiler Substitution wurde untersucht, im Fall von 17 und 93 mit Hilfe von 2-D-Markierung. Cyclopropandiazonium-Ionen (1) und 41 reagieren stereospezifisch, 17 und 44 stereoselektiv (ca. 85:15) und 93 völlig unselektiv. Die Ergebnisse sprechen für einen allmählichen Übergang von konzertierten zu schrittweisen Reaktionsabläufen. Um das  $S_N1$ -Extrem zu erreichen, ist eine erhebliche Stabilisierung der positiven Ladung erforderlich.

### Deamination Reactions, 44<sup>1)</sup>

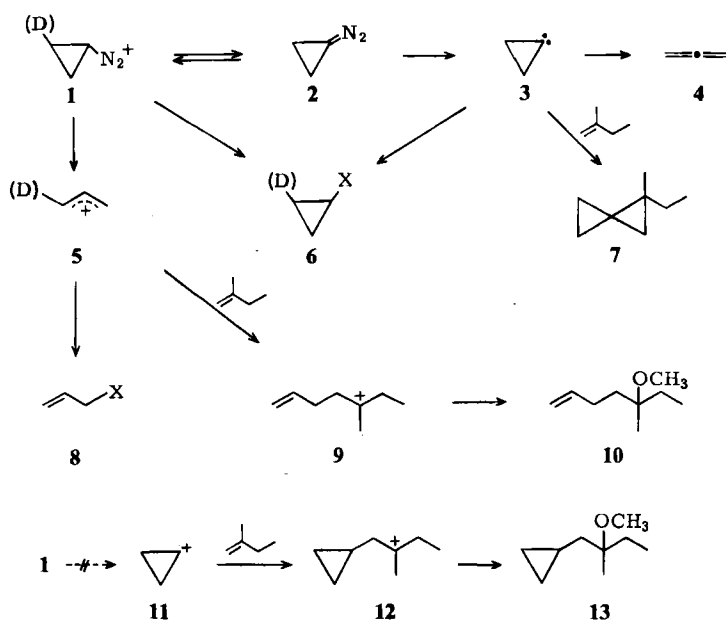
#### Decomposition of 1-Alkylcyclopropanediazonium Ions

1-Methyl- (17), 1,2-dimethyl- (41, 44), 1-propyl- (64), 1-(1-methylethyl)cyclopropanediazonium ions (80), and [1,1'-bicyclopropyl]-1-diazonium ions (93) have been generated by alkaline cleavage of the analogous nitrosocarbamates in methanol. Cyclopropyl-allyl transformation and nucleophilic displacement were the only reactions of 17, 41, 44, and 93 while elimination and 1,2-shifts of an  $\alpha$ -hydrogen compete increasingly with 64 and 80. The stereochemistry of ring cleavage and nucleophilic displacement has been explored, using 2-D labels in the case of 17 and 93. Cyclopropanediazonium ions (1) and 41 react stereospecifically, 17 and 44 are moderately stereoselective (ca. 85:15), and 93 is entirely unselective. The data indicate a gradual changeover from concerted to stepwise mechanisms. Appreciable stabilization of the positive charge is required to reach the  $S_N1$  extreme.

Cyclopropandiazonium-Ionen (1) zerfallen unter Bildung von Cyclopropyl- (6) und Allylderivaten (8)<sup>2)</sup>. Mittels D-Markierung haben wir nachgewiesen, daß die Ringöffnung  $1 \rightarrow 8$  stereospezifisch unter Rotation eines *trans*-Substituenten „nach außen“ verläuft. Die konkurrierende nucleophile Substitution  $1 \rightarrow 6$  erfolgt unter vollständiger Inversion<sup>3)</sup>. Für beide Reaktionen ist ein konzertierter Mechanismus anzunehmen. Diese Untersuchungen wurden in schwach saurer Lösung ausgeführt. In Gegenwart von Basen wird 1 reversibel zu Diazocyclopropan (2) deprotoniert, das sich durch Carbonylverbindungen abfangen läßt<sup>4)</sup>. Stickstoffab-

spaltung aus **2** führt zu Cyclopropyliden **3**, das neben Allen (**4**) auch Cyclopropanderivate **6** ergibt. Das Verhältnis **6:8** nimmt daher mit steigender Basenkonzentration zu; stereochemische Aussagen sind nicht mehr möglich. Um zu prüfen, ob unter diesen Bedingungen Cyclopropylkationen (**11**) auftreten (etwa durch Protonierung von **3**<sup>5)</sup>, setzten wir **1** bzw. **2** mit Gemischen von Methanol und 2-Methyl-1-buten um. Die intermediären Allylkationen **5** reagierten mit Methanol zu **8-OCH<sub>3</sub>**, und mit 2-Methyl-1-buten über **9** zu **10**. Das entsprechende Produkt **13** einer elektrophilen Addition von Cyclopropylkationen (**11**) an 2-Methyl-1-buten entstand nicht, wohl aber das Spiropentanderivat **7** als Ergebnis der Cycloaddition von **3** an das Alken (Schema 1).

Schema 1



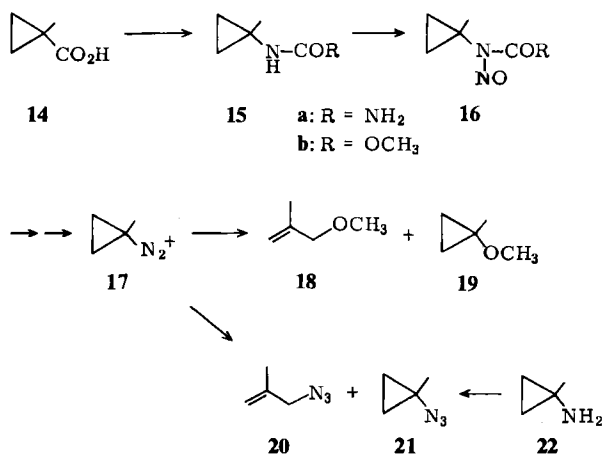
Die Bildung von Cyclopropylkationen aus **1–3** ist demnach äußerst unwahrscheinlich. Die Einführung ladungsstabilisierender Gruppen an C-1 sollte den Übergang zu einer Mehrschritt-Reaktion begünstigen, bei der (substituierte) Cyclopropylkationen als Zwischenstufen auftreten. Welche Anforderungen hierzu an den 1-Substituenten zu stellen sind, ist ein Gegenstand dieser Arbeit. Ferner befassen wir uns mit Umlagerungen aus der Seitenkette in die 1-Position des Cyclopropanrings.

### 1-Methylcyclopropanediazonium-Ionen (**17**)

1-Methylcyclopropanecarbonsäure (**14**) wurde durch Curtius-Abbau in den Harnstoff **15a** und das Methylcarbamat **15b** übergeführt. **15b** ließ sich wesentlich besser nitrosieren (Ausb. 53%) als **15a** (Ausb. 9%), doch kristallisierte **16a** im

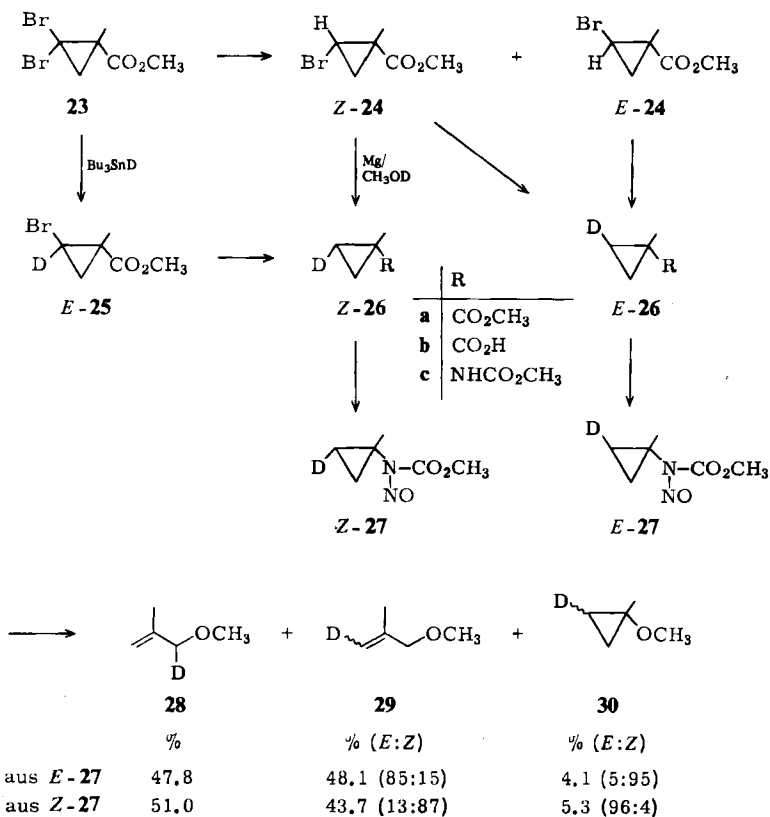
Gegensatz zum öligen **16b**. Bei alkalischer Spaltung von **16** in Methanol entstanden 3-Methoxy-2-methyl-1-propen (**18**) und 1-Methoxy-1-methylcyclopropan (**19**) basenunabhängig im Verhältnis 20:1. Dies entspricht etwa dem Verhältnis von Ringöffnung zu Substitution von Cyclopropandiazonium-Ionen (**1**) in schwach saurer Lösung<sup>3</sup>, d. h. ohne Intervention von **3**. Drastische Unterschiede zeigen **1** und **17** jedoch in ihrem Verhalten gegenüber Azid-Ionen. Aus **1** erhielten wir mit 0.4 M LiN<sub>3</sub> in Methanol Cyclopropylazid als Hauptprodukt (90%) neben wenig Allylazid (4%), Allylether (5%) und Cyclopropylether (0.4%)<sup>6</sup>. Die Sonderstellung des Azid-Ions gegenüber anderen Nucleophilen (z. B. Bromid<sup>2,3</sup>) beruht darauf, daß es mit **1** fast vollständig im Sinne einer Azokupplung reagiert, wie durch <sup>15</sup>N-Markierung bewiesen<sup>6</sup>. Aus **17** entstanden unter den gleichen Bedingungen **18** (66%), **19** (3.5%), **20** (29.5%) und **21** (1%). Die Ausbeute an 1-Methylcyclopropylazid (**21**) war hier minimal, das Allyl/Cyclopropyl-Verhältnis für Ether (**18**:**19**) und Azide (**20**:**21**) ähnlich. **21** konnte nur mit Hilfe eines Vergleichspräparats identifiziert werden, das wir aus 1-Methylcyclopropylamin (**22**) und Tosylazid durch Diazogruppen-Übertragung<sup>7,8</sup> erhielten (Schema 2).

Schema 2



Das Ausbleiben der Azokupplung mit Azid spricht für eine deutlich verminderte Beständigkeit von **17** im Vergleich zu **1**. Wir prüften, ob sich dies auch auf die Stereochemie der Ringöffnung und Substitution von **17** auswirkt. Zur Gewinnung stereoselektiv deuterierter Edukte setzten wir Methacrylsäure-methylester basenkatalysiert mit Bromoform zu **23** um<sup>9,10</sup> (Ausb. 67%) und reduzierten letzteres mit Tributylstannan zu **24** (Ausb. 75%, *E*:*Z* = 60:40). Die früher<sup>10</sup> nur als Gemisch dargestellten Isomeren von **24** ließen sich durch HPLC trennen. Der Austausch von Brom gegen Deuterium gab mit Zn/AcOD<sup>11</sup>) oder Zn(Cu)/AcOD<sup>12</sup>) nur mäßige Ausbeuten, verlief aber mit Mg/CH<sub>3</sub>OD glatt. Hierbei reagierte jedoch nur *E*-**24** stereoselektiv zu **26a** (*E*:*Z* = 94.7:5.3); *Z*-**24** ergab ein unbrauchbares Iso-

meren-Gemisch ( $E:Z = 54:46$ )<sup>\*)</sup>. Zur Darstellung von **Z-26a** wurde daher **23** zunächst mit Tributylzinndeuterid reduziert, **E-25** abgetrennt und anschließend mit  $Mg/CH_3OH$  umgesetzt. Auf diesem Weg wurde **26a** mit einem  $E:Z$ -Verhältnis von 6.2:93.8 erhalten (Analyse durch  $^2H$ -NMR: **E-26**  $\delta$  0.55, **Z-26**  $\delta$  1.10). Die Ester **26a** wurden zu den Carbonsäuren **26b** verseift; Curtius-Abbau, gefolgt von Nitrosierung, ergab die Nitrosocarbamate **27** (Schema 3).

Schema 3<sup>\*)</sup>

Aus der alkalischen Spaltung von **27** wurden **28** + **29** durch präparative GC abgetrennt; **30** wurde im Gemisch mit **28** und **29** angereichert. Die Isomerenverteilung ergab sich aus der Integration der  $^2H$ -NMR-Spektren; sie ist mit der Reinheit der Edukte korrigiert (vgl. exp. Teil). Im Spektrum des deuterierten 3-Methoxy-2-methyl-1-propens wurden die Signale auf Grund ihrer chemischen Verschiebung wie folgt zugeordnet: **28**  $\delta$  3.73, **E-29**  $\delta$  4.83, **Z-29**  $\delta$  4.89. Für **30** haben wir die Zuordnung ( $E$   $\delta$  0.28,  $Z$   $\delta$  0.66) durch Vergleich von **19** mit Methoxycyclo-

<sup>\*)</sup> Bei den Cyclopropan-Derivaten muß die für Doppelbindungen reservierte  $E/Z$ -Notation nach den IUPAC-Regeln durch die  $r,c,t$ - oder nach Chem. Abstr. durch die  $\alpha/\beta$ -Notation ersetzt werden.

propan abgesichert. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Methoxycyclopropanes koppelt 1-H ( $\delta$  3.19) mit  $J_{cis} = 6$  und  $J_{trans} = 3$  Hz. Bei Einstrahlung im Hochfeld-Signal des AA'BB'-Teilspektrums verschwindet die Kopplung von 6 Hz, d. h. die Methoxygruppe bewirkt eine Tieffeld-Verschiebung der Signale der *cis*-ständigen Protonen ( $\delta$  0.54) im Vergleich zu den *trans*-ständigen ( $\delta$  0.43). Da eine Methylgruppe entgegengesetzt wirkt, ergibt sich in **19** bzw. **30** eine größere Differenz der chemischen Verschiebungen.

Unsere Ergebnisse mit *E*- und *Z*-**27** (Schema 3) sind innerhalb der Meßgenauigkeit komplementär. 1-Methylcyclopropandiazonium-Ionen (**17**) reagieren mit beachtlicher Stereoselektivität, die bei der Substitution (Bildung von **19** bzw. **30**) noch stärker ausgeprägt ist als bei der Ringöffnung (Bildung von **18** bzw. **28** + **29**). Diesen Befunden entspricht weder ein Mehrschritt-Mechanismus mit einem 1-Methylcyclopropyl-Kation als Zwischenstufe, noch ein konzertierter Reaktionsverlauf mit strenger Gültigkeit der stereochemischen Auswahlregeln. Ähnlich wie in der aliphatischen Reihe gibt es offenbar auch bei Cyclopropandiazonium-Ionen  $\text{S}_{\text{N}}2/\text{S}_{\text{N}}1$ -Grenzfälle. Jedoch reagieren bereits sekundäre Alkandiazonium-Ionen weniger stereoselektiv<sup>1,13</sup>) als das tertiäre Cyclopropandiazonium-Ion **17**.

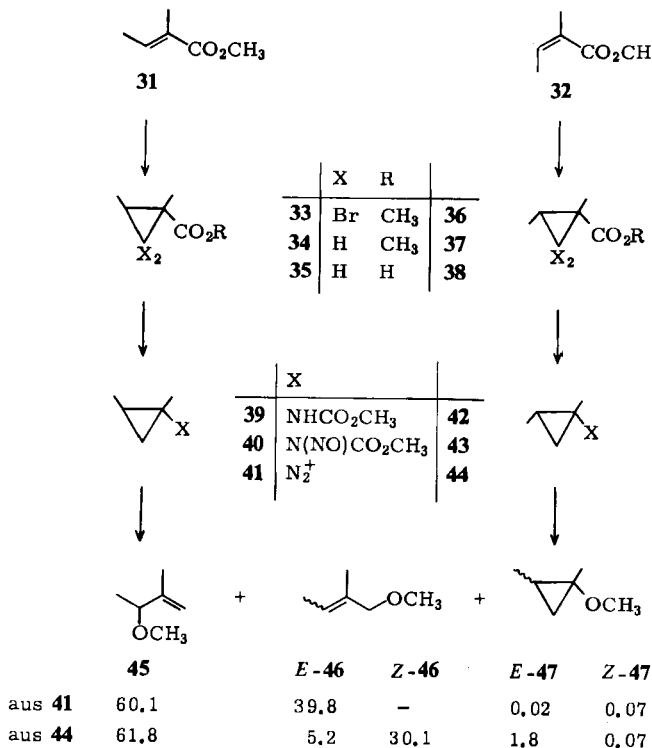
## 1,2-Dimethylcyclopropandiazonium-Ionen (**41**, **44**)

Während die Dibromcyclopropanierung von Tiglinsäure-methylester (**31**)<sup>14</sup>) stereospezifisch zu **33** verlief, entstanden aus Angelicasäure-methylester (**32**) die Cyclopropanderivate **36** und **33** im Verhältnis 94:6. Daher wurde nach Reduktion mit Tributylstannan das Gemisch der Ester **34** und **37** durch HPLC getrennt. Verseifung der reinen Ester zu den Carbonsäuren (**35**, **38**), Curtius-Abbau und Nitrosierung ergab die Nitrosocarbamate **40** und **43**. Durch alkalische Spaltung in Methanol entstanden hieraus die Produkte **45**–**47**, die mit Hilfe unabhängig dargestellter Proben identifiziert wurden (Schema 4).

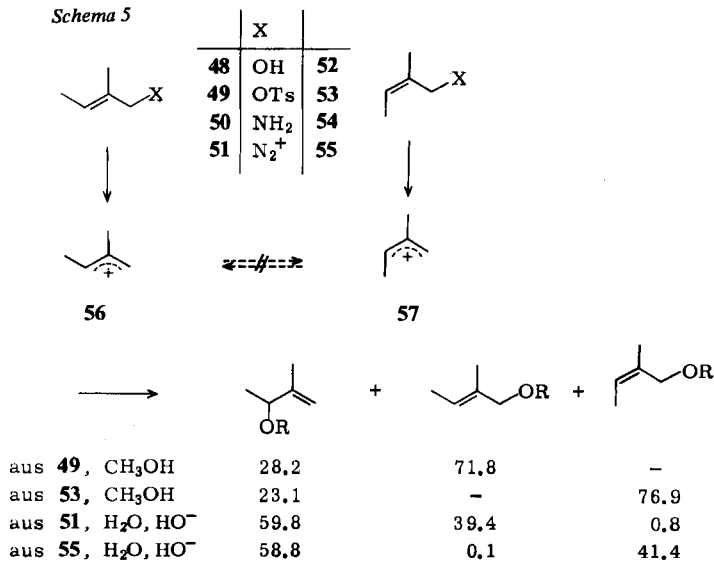
Wie die Produktverteilung in Schema 4 zeigt, verhalten sich **41** und **44** unterschiedlich. **41** liefert nahezu ausschließlich vom (*E*)-1,2-Dimethylallyl-Kation (**56**) abgeleitete Produkte (**45** und *E*-**46**); die Ringöffnung verläuft stereospezifisch und Cyclopropanderivate entstehen nur in Spuren (deshalb ist das Verhältnis *E*-**47**:*Z*-**47** mit Vorsicht zu betrachten). Wesentlich mehr *E*-**47** entsteht aus **44**. Dies bestätigt frühere Ergebnisse mit 2-Alkylcyclopropandiazonium-Ionen<sup>3</sup>): ein *trans* zur Abgangsgruppe stehender Alkylrest in 2-Position behindert die Annäherung des Nucleophils offenbar so stark, daß die invertierende Substitution ausbleibt. Ein *cis*-2-Substituent, wie in **44**, wirkt weniger störend. Dafür fällt bei **44** die geringere Stereoselektivität der Ringöffnung auf (*Z*-**46**:*E*-**46** = 85:15). Zur Beurteilung dieses Befundes war zu prüfen, ob die isomeren 1,2-Dimethylallyl-Kationen **56** und **57** unter den Reaktionsbedingungen konfigurationsstabil sind. Sie sollten zu diesem Zweck aus geeigneten Allyl-Vorstufen erzeugt werden (Schema 5).

Die Verwirklichung dieses Vorhabens war unerwartet schwierig. Aus den Alkoholen **48** und **52** dargestellte 2,4-Dinitrobenzoate reagierten in Methanol/2,5-Lutidin oder Methanol/*N*-Methylmorpholin<sup>15</sup>) nur unter O–Acyl-Spaltung zurück zu den Edukten. Daher wurden die bei Raumtemperatur instabilen Tosylate

Schema 4



Schema 5



**49** und **53** durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit Butyllithium und anschließend mit *p*-Toluolsulfonylchlorid bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Tetrahydrofuran erzeugt und nach Zugabe von Methanol auf  $20^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Hierbei entstanden die Allylether **46** ohne *cis/trans*-Isomerisierung. Die Produktverteilung zeigt zwar eine erhebliche  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Komponente an, doch spricht die Bildung von **45** für einen teilweisen Reaktionsverlauf über **56** bzw. **57**. Die Desaminierung der Amine **50** und **54** mit salpetriger Säure war wenig informativ, da unter diesen Bedingungen die Alkohole **48** und **52** isomerisiert wurden. Bei dem Versuch, aus **50** und **54** die entsprechenden Nitrosocarbamate herzustellen, erfolgte schon während der Nitrosierung *cis/trans*-Umlagerung. Als Ausweg erwies sich die Diazotierung von **50** und **54** mit Natriumpentacyanonitrosylferrat(III) (Nitroprussidnatrium) in alkalisch-wässriger Lösung<sup>16</sup>. Die Produktverteilung war hier ähnlich wie bei der Ringöffnung von **41** und **44**; die Bildung der Allylalkohole (**48**, **52**) verlief unter weitgehender Konfigurationserhaltung.

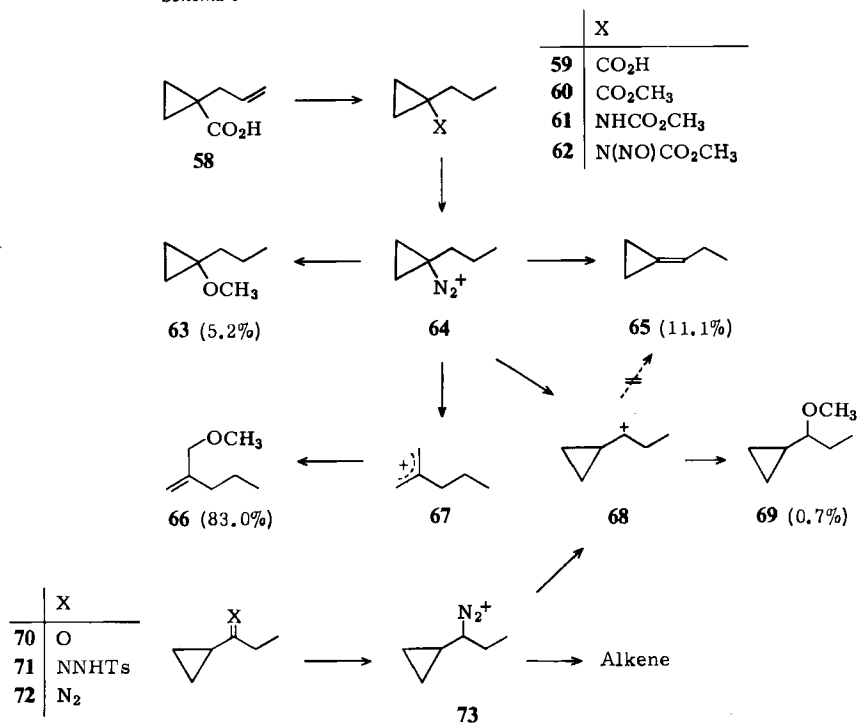
Da eine *cis/trans*-Isomerisierung der Allylkationen **56** und **57** unter alkalischen Bedingungen ausgeschlossen werden konnte, muß der Verlust an stereochemischer Reinheit mit der Ringöffnung von **44** verbunden sein. Die Stereoselektivität ist bei 1,2-Dimethylcyclopropandiazonium-Ionen von der Rotationsrichtung der 2-Methylgruppe abhängig: exklusiver Rotation „nach außen“ bei **41** steht eine Konkurrenz beider Rotationsrichtungen bei **44** gegenüber. Der Vergleich mit 1-Methylcyclopropandiazonium-Ionen (D-Markierung, **27**) lehrt, daß die Stereoselektivität von **44** ähnlich, die von **41** deutlich erhöht ist. Der Übergangszustand der konzertierten Ringöffnung von **41** profitiert von der stabilisierenden Wirkung der 2-Methylgruppe auf das entstehende Allylkation **56**. Bei **44** wird dieser Effekt durch die sterisch ungünstige Drehung der Methylgruppe „nach innen“ weitgehend kompensiert. Gestützt wird diese Interpretation durch die Solvolysegeschwindigkeiten von 2-Methylcyclopropyltosylaten: während das *cis*-Isomere nur 6mal schneller als Cyclopropyltosylat reagiert, ist die Solvolyse der *trans*-Isomeren um den Faktor 140 beschleunigt<sup>17</sup>.

### 1-Propylcyclopropandiazonium-Ionen (**64**)

Das Dianion der Cyclopropan-carbonsäure läßt sich mit reaktiven Elektrophilen in 1-Stellung umsetzen, z. B. mit Allylbromid zu **58**<sup>18</sup>, nicht aber mit *n*-Propyliodid zu **59**. Katalytische Hydrierung (Pd-C, Ether) von **58** ergab neben **59** (88%) vier weitere Produkte, darunter 2-Ethylpentansäure (6%). Da Reinigungsversuche auf späteren Stufen unbefriedigend verliefen, wurde das Gemisch mit Diazomethan verethert, **60** mittels PGC abgetrennt und zu reinem **59** verseift. Curtius-Abbau und Nitrosierung führte zum Nitrosocarbamat **62**, dessen alkalische Spaltung die Produkte **63** (5.2%), **65** (11.1%), **66** (83%) und **69** (0.7%) ergab (Schema 6). Zur Identifizierung wurden diese Verbindungen auf eindeutigen Wegen synthetisiert (vgl. exp. Teil).

Der Vergleich von **64** mit 1-Methylcyclopropandiazonium-Ionen (**17**) zeigt ähnliche Verhältnisse von Ringöffnung (**17**  $\rightarrow$  **18**, **64**  $\rightarrow$  **66**) und ringerhaltender Substitution (**17**  $\rightarrow$  **19**, **64**  $\rightarrow$  **63**). Dagegen findet man bei **64** deutlich vermehrte Eli-

Schema 6



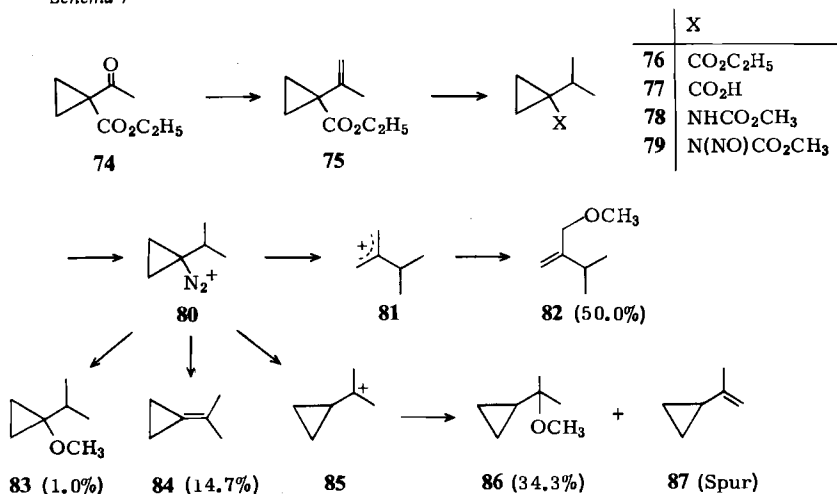
minierung ( $\rightarrow$  **65**); Methylencyclopropan entstand aus **17** nur in Spuren. 1,2-H-Verschiebung (**64**  $\rightarrow$  **68**) ist nachweisbar, aber unbedeutend. Das Verhalten des Kations **68** wurde überprüft, indem man es unabhängig durch Belichten des Tosylhydrazons **71** in Methanol/Methylat erzeugte. Dabei entsteht zunächst die Diazoverbindung **72**, welche durch Methanol zum Diazonium-Ion **73** protoniert wurde. Als Endprodukte erhielten wir neben **69** (89%) drei nicht identifizierte Alkene, von denen keines mit **65** übereinstimmte. Demnach geht **65** aus dem Diazonium-Ion **64** direkt hervor und nicht auf dem Umweg über **68**. Der Anteil des Ethers **69** ist ein verlässliches Maß der 1,2-H-Verschiebung.

### 1-(1-Methylethyl)cyclopropandiazonium-Ionen (**80**)

1-Acetylcyclopropan-carbonsäure-ethylester (**74**), durch Alkylierung von Acetessigester leicht zugänglich<sup>19</sup>), wurde durch Wittig-Reaktion in 1-(1-Methylethenyl)-cyclopropan-carbonsäure-ethylester (**75**, 91%) übergeführt. Die katalytische Hydrierung von **75** (Pd/BaSO<sub>4</sub>) ergab neben **76** (88%) Ringöffnungsprodukte, die durch HPLC abgetrennt wurden. Verseifung zu **77**, Curtius-Abbau und Nitrosierung lieferte das Nitrosocarbamat **79**. Alkalische Spaltung von **79** in Methanol erzeugte das Diazonium-Ion **80** und dessen Folgeprodukte **82**–**87** (Schema 7).



Schema 7



Wie man der Produktverteilung entnimmt, führt der Ersatz des *n*-Propylrests in **64** durch den Isopropylrest in **80** zu verminderter Ringöffnung ( $\rightarrow$  **81**  $\rightarrow$  **82**) und Substitution ( $\rightarrow$  **83**). Dem steht eine leichte Zunahme der Eliminierung ( $\rightarrow$  **84**) und ein starker Anstieg der 1,2-H-Verschiebung ( $\rightarrow$  **85**  $\rightarrow$  **86**) gegenüber. Diese Veränderungen erwartet man auf Grund der Stabilisierung von **84** und **85** durch die zusätzliche  $\alpha$ -Methylgruppe.

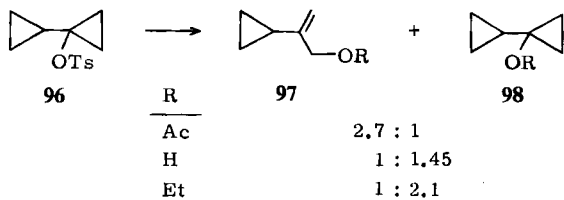
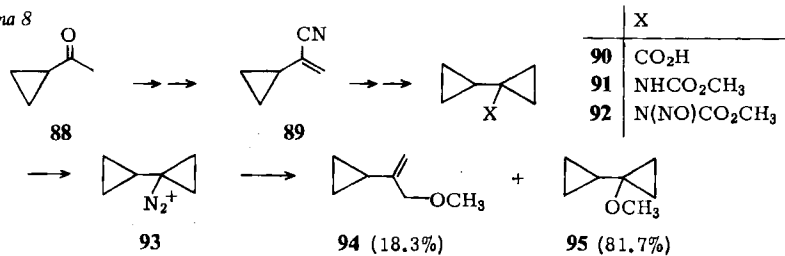
### [1,1'-Bicyclopropyl]-1-diazonium-Ionen (**93**)

Die bekannte Synthese der [1,1'-Bicyclopropyl]-1-carbonsäure (**90**) geht von Cyclopropylmethylketon (**88**) aus und verläuft über **89**<sup>20</sup>. An Stelle der dort vorgesehenen Diazomethan-Addition an **89** führte auch der Weg über das Dibromcyclopropan **99** (s. u.) zu guten Ausbeuten. Curtius-Abbau von **90** und Nitrosierung lieferte das Nitrosocarbamat **92**. Die alkalische Spaltung von **92** in Methanol ergab nur zwei Produkte, die durch PGC getrennt und auf Grund ihrer Spektren als 2-Cyclopropyl-3-methoxy-1-propen (**94**, 18%) und 1-Methoxy-1,1'-bicyclopropyl (**95**, 82%) identifiziert wurden (Schema 8).

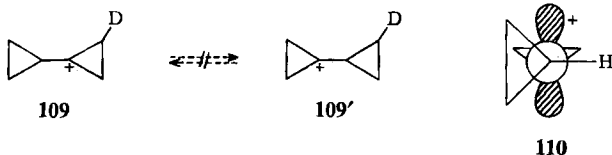
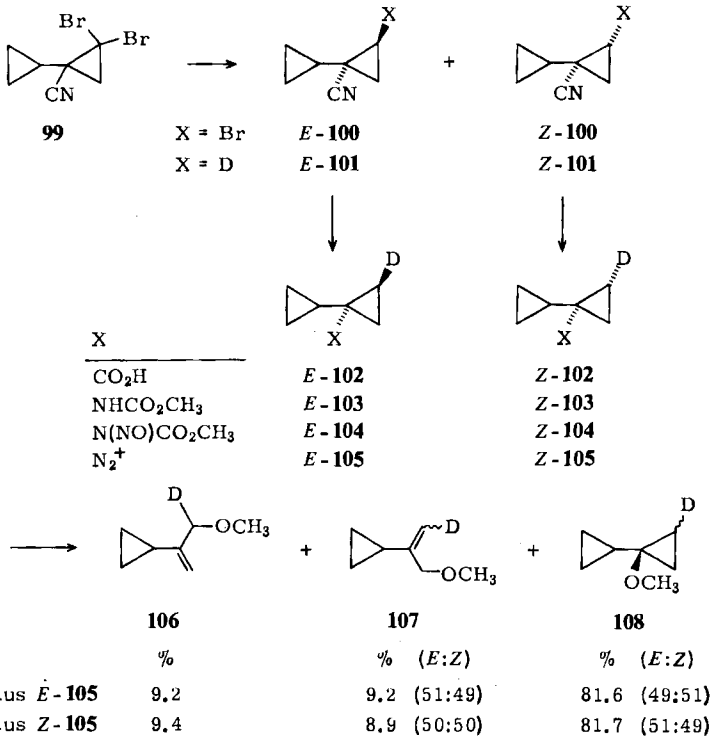
Unvollständige Ringöffnung wurde auch bei Solvolysen des 1,1'-Bicyclopropyl-1-yl-tosylats (**96**) beobachtet<sup>21,22</sup>. Das Verhältnis der Produkte **97** und **98** hängt stark von der Nucleophilie des Lösungsmittels ab. Der zusätzliche Einfluß der Abgangsgruppe macht sich in einem noch höheren Anteil von Ringerhaltung bei **93** im Vergleich zu **96** bemerkbar. Es gibt zahlreiche Beispiele dafür, daß der „späte“ Übergangszustand der Solvolyse von Cyclopropyltosylaten die Ringöffnung begünstigt<sup>17</sup>.

Durch stereoselektive D-Markierung haben wir die Reaktionsweise von **93** näher untersucht. Baseninduzierte Umsetzung von **89** mit Bromoform führte zu **99** (71%), dessen partielle Reduktion mit Tributylstannan ein chromatographisch

Schema 8



Schema 9



trennbares Gemisch von *E*- und *Z*-100 (47: 53; 87%) ergab. Im Gegensatz zu **24** verlief hier der Austausch von Brom gegen Deuterium in beiden Isomeren mit weitgehender Konfigurationserhaltung (*E* 90.7%, *Z* 85.6%). Aus **101** über die Zwischenstufen **102** und **103** hergestellte Nitrosocarbamate **104** gaben bei alkalischer Spaltung die Produkte **107** und **108** mit gleichmäßiger Verteilung des Deuterium auf die *E*- und *Z*-Positionen (Schema 9).

Der völlig unselektive Verlauf von Ringöffnung und Substitution weist auf das stabilisierte Cyclopropylkation **109** als gemeinsame Zwischenstufe des Zerfalls von *E*- und *Z*-105 hin. Ein Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **95** und **108** zeigte, daß durch Deuterium verursachte Isotopenverschiebungen nur bei den C-Atomen des methoxysubstituierten Cyclopropanrings auftraten. Damit sind 1,2-Verschiebungen  $109 \rightleftharpoons 109'$  ausgeschlossen. Zu entsprechenden Ergebnissen gelangte Landgrebe<sup>23</sup> für die Solvolyse des Tosylats **96**. Maximale Stabilisierung erreichen Cyclopropylmethyl-Kationen in ihrer bisektierten Konformation<sup>24</sup>; dies bringt 1'-H von **109** zwangsläufig in die Knotenebene des leeren p-Orbitals, eine zur H-Verschiebung ungeeignete Anordnung (vgl. **110**).

## Zusammenfassende Diskussion

Als Ergebnis der bisher vorliegenden stereochemischen Untersuchungen bleibt festzuhalten: Cyclopropandiazonium-Ionen (**1**) und (*E*)-1,2-Dimethylcyclopropandiazonium-Ionen (**41**) reagieren stereospezifisch, 1-Methylcyclopropandiazonium-Ionen (**17**) und (*Z*)-1,2-Dimethylcyclopropandiazonium-Ionen (**44**) mit ähnlicher, verminderter Stereoselektivität (ca. 85:15), [1,1'-Bicyclopropyl]-1-diazonium-Ionen (**93**) völlig unselektiv (jeweils innerhalb einer Fehlergrenze von  $\pm 2\%$ ).

1-Alkylsubstituenten stabilisieren eine positive Ladung (Partial-)Ladung auf C-1 und begünstigen einen stufenweisen Reaktionsverlauf in der Rangfolge  $H < CH_3 < \text{Cyclopropyl}$ . Die Solvolysesgeschwindigkeiten der 1-R-Cyclopropyltosylate (ca.  $1:10^3:10^8$ )<sup>17,21</sup> sind damit in Einklang. 2-Alkylsubstituenten stabilisieren das entstehende Allylkation und begünstigen einen Synchronprozeß. Dieser Effekt wird im Vergleich von **17** mit **41** deutlich, während **44** wegen ungünstiger sterischer Wechselwirkungen auf dem Selektivitätsniveau von **17** verharrt. Man kann „Grenzfälle“ wie **17** und **44** durch Konkurrenz von Synchron- und Mehrschrittreaktionen deuten oder ein kontinuierliches Spektrum von Reaktionsabläufen mit zunehmender positiver (Partial-) Ladung auf C-1 postulieren. Offensichtlich erfordert der  $S_N2-S_N1$ -Übergang bei Cyclopropanderivaten ein weit höheres Maß an Ladungsstabilisierung als in Aliphaten oder größeren Ringen. Weitere eindrucksvolle Belege hierzu geben Solvolyse<sup>25</sup> und Desaminierung<sup>26</sup> von 1-Arylcyclopropanderivaten. 1-Alkyl- und Arylsubstitution führt jedoch bestenfalls zu metastabilen, nucleophil abfangbaren Zwischenstufen wie **109**. Noch weitergehende Stabilisierung erreicht man durch Heteroatome: 1-(Dimethylamino)cyclopropyl-Kationen lassen sich NMR-spektroskopisch beobachten<sup>27</sup>; 1-Methoxycyclopropyl-Kationen sind in der Gasphase beständig<sup>28</sup>.

Eliminierung und 1,2-H-Verschiebung aus der  $\alpha$ -Position fanden wir in zunehmendem Ausmaß bei 1-Propyl- (**64**) und 1-(1-Methylethyl)cyclopropandiazonium-

Ionen (**80**). Obwohl die Stereochemie dieser Reaktionen bisher nicht untersucht wurde, ist ein konzertierter Verlauf sehr wahrscheinlich (d.h. der Austritt des Diazonium-Stickstoffs wird nicht nur durch die C-2–C-3-Bindung, sondern auch durch die  $\alpha$ -C-H-Bindung unterstützt).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

*Alkalische Spaltung von N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff* (Bildung von **1**) in Methanol/2-Methyl-1-buten

a) Zu einer Suspension von 0.16 g (1.5 mmol) Natriumcarbonat in 1 ml Methanol und 2 ml 2-Methyl-1-buten tropfte man unter Rühren 50 mg (0.39 mmol) *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff<sup>2)</sup> in 1 ml Methanol. Nach 4 h hatte sich die Lösung entfärbt; man verdünnte mit 5 ml Wasser, sättigte mit Natriumchlorid, schüttelte dreimal mit je 0.4 ml Tetrachlormethan aus, trocknete die Extrakte über  $MgSO_4$  und analysierte gaschromatographisch (128-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol, 80°C): Allylmethylether (**8-OCH<sub>3</sub>**) 75.4%, Cyclopropylmethylether<sup>2)</sup> (**6-OCH<sub>3</sub>**) 16.2%, 2-Ethyl-2-methylspiro-pentan (**7**) 3.3%, 5-Methoxy-5-methyl-1-hepten (**10**) 5.1%.

b) In eine Mischung von 4 ml 0.1 N  $NaOCH_3$  in Methanol und 4 ml 2-Methyl-1-buten tropfte man unter Rühren 50 mg *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff in 1 ml Methanol (sehr rasche Reaktion) und arbeitete wie unter a) auf: **8-OCH<sub>3</sub>** 5.7%, **6-OCH<sub>3</sub>** 70.6%, **7** 23.7%; (2-Methoxy-2-methylbutyl)cyclopropan (**13**) war nicht nachweisbar.

2-Ethyl-2-methylspiro-pentan (**7**) erhielten wir durch Methylierung von 3-Methyl-1,2-pentadien<sup>29)</sup> nach v. E. Doering und Roth<sup>30)</sup>: In eine Mischung von 0.30 g (3.7 mmol) 3-Methyl-1,2-pentadien, 5 ml trockenem Ether und 30 mg Palladiumacetat leitete man in einem Stickstoffstrom Diazomethan, das aus 1.5 g (17 mmol) *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff hergestellt war. Die flüchtigen Produkte wurden bei 0.1 Torr in eine Kühlfalle umkondensiert. GC zeigte ein nicht identifiziertes Cyclopropanierungsprodukt und **7** im Verhältnis 3:7. Hieraus wurde **7** durch PGC (4.5-m-Säule mit 15% Siliconöl SE 52 auf Chromosorb W, 50°C) in 85proz. Reinheit abgetrennt. <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.0 m (6H), 1.1 t ( $J = 7$  Hz, 3H), 1.80 s (3H), 2.17 q ( $J = 7$  Hz, 2H).

5-Methoxy-5-methyl-1-hepten (**10**) wurde durch Methylierung von 3-Methyl-6-hepten-3-ol<sup>31)</sup> (1.0 g, 7.8 mmol) mit Natriumhydrid (0.40 g 60proz. Suspension in Mineralöl) und Methyljodid (10 ml, 12 h Erwärmen unter Rückfluß) dargestellt; Ausb. 65%. — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.83 t ( $J = 7$  Hz, 3H), 1.03 s (3H), 1.2–1.65 m (4H), 1.75–2.3 m (2H), 3.03 s (3H), 4.65–5.1 m (2H), 5.4–6.1 m (1H).

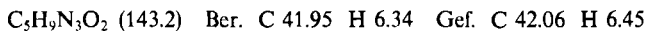
(2-Methoxy-2-methylbutyl)cyclopropan (**13**) erhielten wir durch Methylierung von 3-Methyl-5-hexen-3-ol<sup>32)</sup> nach den Angaben für **10** (Ausb. 76%) und anschließende Cyclopropanierung (wie für **7** beschrieben, jedoch mit Kupfer(I)-chlorid als Katalysator), Reinheit nach PGC-Abtrennung (4.5-m-Säule mit 15% Marlophen auf Chromosorb P, 120°C) 99.9%. — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.3–0.6 m (4H), 0.83 t ( $J = 7$  Hz, 3H), 1.1 s (3H), 1.2–1.7 m (5H), 3.06 s (3H).

$C_9H_{18}O$  (142.2) Ber. C 76.00 H 12.76 Gef. C 75.86 H 12.59

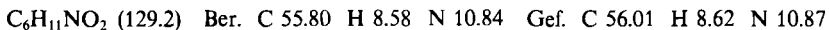
*N*-(1-Methylcyclopropyl)-*N*-nitrosoharnstoff (**16a**) und (1-Methylcyclopropyl)nitrosocarbonsäure-methylester (**16b**): Zu 1.5 g (15 mmol) 1-Methylcyclopropan-carbonsäure (**14**)<sup>18)</sup> in 5 ml Wasser und 15 ml Aceton tropfte man bei 0°C 1.8 g (17.8 mmol) Triethylamin in 20 ml Aceton und anschließend 2.2 g (20.1 mmol) Chlorameisensäure-ethylester in 9 ml Aceton.

Nach 30 min gab man 1.5 g (23.1 mmol) Natriumazid in 5 ml Wasser zu und rührte 1 h bei 0°C. Man goß auf 80 g Eis und schüttelte fünfmal mit je 8 ml Toluol aus. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer auf ca. 8 ml eingeengt. Diese Lösung tropfte man in einen auf 120°C geheizten Kolben, der mit Rückflußkühler und Rührer versehen war. Nach Ende der Gasentwicklung (ca. 1 h) prüfte man im IR-Spektrum auf vollständige Umsetzung ( $\nu_{\text{CON}_2}$  2130,  $\nu_{\text{NCO}}$  2260  $\text{cm}^{-1}$ ) und leitete bei Raumtemp. trockenes Ammoniak ein. Der Harnstoff **15a** wurde abgesaugt und i. Vak. getrocknet; Ausb. 0.98 g (57%), Schmp. 185–186°C (aus Essigester).

Zu einer Suspension von 1.5 g (13.1 mmol) **15a** und 2.7 g wasserfreiem Natriumacetat in 150 ml trockenem Ether tropfte man unter Eiskühlung 1.32 g (14.3 mmol)  $\text{N}_2\text{O}_4$  in 30 ml Ether. Nach 2 h Rühren und Erwärmung auf Raumtemp. saugte man ab und wusch mit Ether nach. Die Etherlösung schüttelte man dreimal mit je 5 ml gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, trocknete über Magnesiumsulfat und engte i. Wasserstrahlvak. ein, bis Kristallisation einsetzte. Ausb. 0.17 g (9%) **16a**, Schmp. 81°C (Zers.) (aus Ether/*n*-Hexan 1:1).



Zur Darstellung von **15b** verfuhr man wie bei **15a**, gab jedoch zur Toluol-Lösung des Isocyanats 30 ml Methanol, erhitzte 1 h unter Rückfluß, entfernte die Lösungsmittel i. Vak. und unterwarf den Rückstand einer Kurzwegdestillation bei  $10^{-3}$  Torr. Ausb. 0.93 g (48%) **15b**, Schmp. 39–40°C (aus Ether/*n*-Hexan). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  0.6 m (4H), 1.30 s (3H), 3.55 s (3H), 5.50 s, br (1H).



Bei der Nitrosierung von **15b** (analog **15a**) gab man  $\text{N}_2\text{O}_4$  bei  $-78^\circ\text{C}$  zu, ließ auf 0°C erwärmen (Farbumschlag blau  $\rightarrow$  gelb) und hielt 15 min bei 0°C. Man erhielt 53% **16b** als zersetzliches gelbes Öl, das bei  $-10^\circ\text{C}$  aufbewahrt wurde. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.72 m (4H), 1.10 s (3H), 3.96 s (3H).

#### Alkalische Spaltung von **16**

a) 50 mg (0.35 mmol) **16a**, 0.16 g (1.5 mmol) Natriumcarbonat, 4 ml Methanol. GC-Analyse: **18**<sup>33</sup> 95.5%, **19**<sup>34</sup> 4.5%.

b) 50 mg **16a** in 2 ml Methanol wurden bei 0°C zu 4 ml 0.1 N  $\text{NaOCH}_3$  in Methanol getropft; Aufarbeitung wie für **1** beschrieben. GC: 95.3% **18**, 4.7% **19**, Spuren Methylencyclopropan.

c) 0.50 g (3.2 mmol) **16b** und 15 ml 0.4 N  $\text{LiN}_3$  in Methanol rührte man 1 h bei Raumtemp., verdünnte mit 50 ml Wasser, sättigte mit Natriumchlorid und extrahierte dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan. Die Pentanauszüge wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und gaschromatographisch untersucht (160-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 80°C): **18** 66.1%, **19** 3.5%, **20** 29.3%, **21** 1.1%. Eine Vergleichsprobe von 3-Azido-2-methylpropen (**20**) erhielten wir aus 3-Brom-2-methyl-1-propen und Lithiumazid in Methanol (1 h, Raumtemp.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.81 m (3H), 3.75 m (2H), 4.98 m (2H). — IR (Film):  $\nu_{\text{N}_3}$  2100  $\text{cm}^{-1}$ .

1-Azido-1-methylcyclopropan (**21**): Nach Curtius-Abbau von 8.0 g **14** (s. o.) wurde die Lösung des Isocyanats mit 50 ml 2 N HCl 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen der Lösungsmittel i. Vak. verblieben 5.9 g (69%) 1-Methylcyclopropylamin-hydrochlorid [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  0.74 m (2H), 0.91 m (2H), 1.42 s (3H)]. Man versetzte mit 20proz. Kalilauge und schüttelte mit Ether aus. Ein kleiner Teil 1-Methylcyclopropylamin (**22**) wurde durch PGC (Carbowax + KOH, 60°C) isoliert:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.38, 0.55 (AA'BB'-Signal, 4H), 1.08 s (3H), 1.50 s, br ( $\text{NH}_2$ ). Zu ca. 0.40 g (5.6 mmol) **22** in 15 ml Ether tropfte man bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Stickstoff 4.0 ml 1.38 M  $\text{CH}_3\text{Li}$  in Ether, gefolgt von 1.1 g (28 mmol) *p*-

Toluolsulfonylazid. Nach 1 h ließ man auf Raumtemp. erwärmen, hydrolysierte unter Eiskühlung mit 50 ml Wasser, schüttelte dreimal mit Ether aus, wusch die Etherauszüge mit verd. Salzsäure und mit Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. Die flüchtigen Anteile wurden bei Raumtemp. i. Vak. in eine Kühlfalle umkondensiert (der Rückstand enthält das überschüssige Tosylazid; Vorsicht!) und durch vorsichtiges Abdestillieren von Ether (Vigreux-Kolonne, Wasserbad) konzentriert. Reines **21** wurde durch präp. GC (5-m-Säule mit 10% Polypropylenglycol auf Chromosorb W, 50°C) isoliert. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.61, 0.80 (AA'BB'-Signal, 1H), 1.45 s (3H). — IR (CCl<sub>4</sub>): ν<sub>N</sub>, 2100 cm<sup>-1</sup>.

([2-D]-1-Methylcyclopropyl)nitrosocarbaminsäure-methylester (**27**): Zu 25.0 g (0.25 mol) Methacrylsäure-methylester, 50 ml Dichlormethan, 75 g (0.3 mol) Bromoform und 0.75 g Benzyltriethylammoniumchlorid (TEBA) tropfte man langsam 47.5 ml 50proz. Natronlauge. Nach 18 h kräftigem Rühren bei Raumtemp. verdünnte man mit 700 ml Wasser, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 200 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer eingengt und fraktioniert destilliert: 43.6 g (67%) **23**<sup>9,10</sup>, Sdp. 106°C: /25 Torr, Reinheit (GC) 99%.

Zu 25.7 g (90 mmol) **23** in 90 ml trockenem Ether tropfte man unter Eiskühlung innerhalb 5 min 27.5 g (94.5 mmol) Tri-*n*-butylzinnhydrid in 45 ml Ether und rührte 4 h bei Raumtemperatur. Nach Einengen im Rotationsverdampfer wurde fraktioniert, 13.8 g (75%) **24**, *E*:*Z* = 60:40 (GC), gingen bei 75°C/16 Torr über. Die Isomeren wurden mittels HPLC getrennt (Säule 25 × 1.5 cm, Kieselgel Si 60, 5 μm, Macherey & Nagel, 8 ml/min *n*-Hexan/Ether = 97:3; Isomerenreinheit *E*-**24** 98.6%, *Z*-**24** 99.4%. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): *E*-**24** δ 1.03 t (*J* = 6 Hz, *E*-3-H), 1.49 s (CH<sub>3</sub>), 1.87 dd (*J* = 8 und 6 Hz, *Z*-3-H), 3.53 dd (*J* = 8 und 6 Hz, 2-H), 3.71 s (OCH<sub>3</sub>). *Z*-**24** δ 1.25 dd (*J* = 8 und 6 Hz, *E*-3-H), 1.40 s (CH<sub>3</sub>), 1.82 t (*J* = 6 Hz, *Z*-3-H), 2.95 dd (*J* = 8 und 6 Hz, 2-H), 3.77 s (OCH<sub>3</sub>).

Zu 5.0 g (26 mmol) *E*-**24** gab man 2.5 g (0.10 mol) Magnesiumspäne und 40 ml Methanol-OD, kühlte nach Anspringen der Reaktion (Erwärmung, Aufschäumen) mit Eiswasser und rührte anschließend noch 1 h bei Raumtemp. Man setzte gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung zu, bis alle Feststoffe gelöst waren, schüttelte dreimal mit je 20 ml Ether aus und trocknete die Auszüge über Magnesiumsulfat. Nach Abdestillieren des Ethers über eine Vigreux-Kolonne wurde fraktioniert: 2.8 g (93%) **26a**, Sdp. 118°C. — <sup>2</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ 0.55 (*E*-**26a**, 94.7%), 1.10 (*Z*-**26a**, 5.3%). — Analoge Reduktion von *Z*-**24** ergab ein Verhältnis *E*/*Z*-**26a** = 45.8:54.2. Umsetzung von **23** mit Tri-*n*-butylzinndeuterid<sup>35)</sup> (wie oben für das Hydrid beschrieben) lieferte 86% **25**, dessen *E*-Isomeres durch HPLC abgetrennt und mit Magnesium in Methanol reduziert wurde; Ausb. 62% **26a**, *E*/*Z* = 6.2:93.8.

3.0 g (26 mmol) **26a** wurden mit 6.7 g (0.12 mol) Kaliumhydroxid in 44 ml Methanol/Wasser (1:1) 3 h unter Rückfluß erhitzt. Ansäuern mit 50proz. Schwefelsäure bei 0°C, Ausschütteln mit Ether, Trocknen über Magnesiumsulfat, Entfernen des Ethers i. Vak. und Kurzwegdestillation ergab 1.58 g (60%) *E*-**26b** bzw. 2.33 g (85%) *Z*-**26b**, Schmp. 34–35°C. Curtius-Abbau nach der Vorschrift für **15b** lieferte 59% *E*-**26c** bzw. 48% *Z*-**26c**, Schmp. 39–40°C. Jeweils 1.2 g (9.2 mmol) **26c** wurden nach den Angaben für **16b** nitrosiert und die Nitrosocarbamate **27** mit Kaliumcarbonat in Methanol desaminiert. Die Produkte wurden gaschromatographisch analysiert und durch PGC (5-m-Säule mit 15% Polypropylenglycol auf Chromosorb W, 50°C) isoliert, wobei **30** im Gemisch mit **28** und **29** auf ca. 35% angereichert wurde. *E*-**27**: **28** + **29** 95.9%, <sup>2</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ 3.73 (**28**, 49.8%), 4.83 (*E*-**29**, 40.8%), 4.89 (*Z*-**29**, 9.4%). **30** 4.1%, <sup>2</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ 0.28 (*E*-**30**, 9.3%), 0.66 (*Z*-**30**, 90.7%).

*Z*-**27**: **28** + **29** 94.7%, davon laut <sup>2</sup>H-NMR 53.9% **28**, 8.1% *E*-**29** und 38.0% *Z*-**29**; **30** 5.3%, *E*/*Z* = 90.3: 9.7.

Zur Umrechnung auf isomerenreine Edukte setzen wir für *E*- und *Z*-**27** gleiche Stereoselektivität (*s*) voraus. Stehen  $E_1, E_2$  für die Molenbrüche der isomeren Edukte und  $P_1, P_2$  für die Molenbrüche der isomeren Produkte, so gilt  $P_1 = E_1 \cdot s + E_2(1-s)$  und  $P_2 = E_2 \cdot s + E_1(1-s)$ . Auflösung nach *s* ergibt

$$s = \frac{(P_1 - P_2) + (E_1 - E_2)}{2(E_1 - E_2)}$$

	<i>E</i> - <b>27</b>	<i>Z</i> - <b>27</b>
Ringöffnung <i>s</i> =	0.85	0.87
Substitution <i>s</i> =	0.95	0.96

Für  $E_1, E_2$  wurden die oben angegebenen Daten von **26a** verwendet. Auf dem Weg **26a** → **27** ist kein Verlust stereochemischer Reinheit zu erwarten.

(1,2-Dimethylcyclopropyl)nitrosocarbamidsäure-methylester (**40**, **43**): Phasentransfer-Reaktion von Tiglinsäure-methylester (**31**) mit Bromoform/Natronlauge zu **33**<sup>14)</sup> und dessen Reduktion mit Tri-*n*-butylzinnhydrid ergab **34**<sup>6)</sup> mit 54% Ausb. Bei entsprechender Umsetzung von Angelicasäure-methylester (**32**)<sup>37)</sup> (Reinheit 98.7%) erhielten wir **36** und **33** im Verhältnis 93.5:6.5 (GC) (Ausb. 38%). Die anschließende Reduktion lieferte ein Gemisch von **37**<sup>36)</sup> und **34** (93.8:6.2), das durch HPLC (Säule 25 × 1.5 cm, Kieselgel Si 60, 5 μm, *n*-Hexan/Ether 97:3) getrennt wurde (Ausb. 39% an reinem **37**).

Verseifung von **34** [6.0 g (47 mmol) mit 15.4 g (0.28 mol) Kaliumhydroxid in 80 ml Methanol/Wasser (11:1), 12 h Rückfluß] und **37** ergab die Carbonsäuren **35** (60%) bzw. **38** (43%). Veresterung mit Diazomethan und GC zeigte, daß während der Verseifung keine Isomerisierung eingetreten war. Curtius-Abbau der Carbonsäuren nach der Vorschrift für **16b** führte zu den Carbamidsäureestern **39** (68%) bzw. **42** (30%). Die ölig anfallenden Produkte wurden durch Kurzwegdestillation i. Vak. gereinigt. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): **39** δ 0.2 m (1H), 0.7–1.2 m (5H), 1.3 s (3H), 3.65 s (3H), 4.98 s, br (1H). **42** δ 0.3 m (1H), 0.55–1.25 m (5H), 1.35 s (3H), 3.68 s (3H), 4.9 s, br (1H).

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (143.2) Ber. C 58.72 H 9.15 N 9.78 **39**: Gef. C 58.75 H 9.13 N 9.66

**42**: Gef. C 58.62 H 9.25 N 9.85

Die Nitrosierung zu **40** [<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.25 m (1H), 0.9–1.1 m (5H), 1.68 s (3H)] bzw. **43** [<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.45 m (1H), 0.8–1.2 m (5H), 1.25 s (3H), 4.15 s (3H)] und die alkalische Spaltung der Nitrosocarbamate folgten den Angaben für **16b**. **43** wurde bei verschiedenen Temperaturen umgesetzt (–75 °C, 1 h; 0 °C, 1 h; 60 °C, 5 min). Die Ergebnisse stimmten innerhalb der Fehlergrenze überein (vgl. Schema 4). GC-Analyse (150-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol, 70 °C) zeigte Isopren (Spuren, 4% bei 60 °C; 1188 s), 3-Methoxy-2-methyl-1-buten<sup>38)</sup> (**45**, 1628 s), (*Z*)-1-Methoxy-1,2-dimethylcyclopropan (*Z*-**47**, 1749 s), (*E*)-1-Methoxy-1,2-dimethylcyclopropan (*E*-**47**, 1918 s), Dimethylcarbonat (1945 s), (*Z*)-1-Methoxy-2-methyl-2-buten (*Z*-**46**, 2321 s), (*E*)-1-Methoxy-2-methyl-2-buten<sup>39)</sup> (*E*-**46**, 2386 s).

Von den Vergleichssubstanzen waren bisher unbekannt: *Z*-**47** (dargestellt aus (*Z*)-2-Methoxy-2-buten<sup>40)</sup>, Diazomethan und Kupfer(I)-bromid analog Lit.<sup>30)</sup>, abgetrennt durch PGC: 4.5-m-Säule mit 20% Siliconöl DC 200 auf Chromosorb W, 30 °C); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.15–1.0 m (3H), 1.15 d (*J* = 5.6 Hz, 3H), 1.33 s (3H), 3.31 s (3H). *E*-**47** (aus (*E*)-2-Methoxy-2-buten<sup>40)</sup> wie *Z*-**47**); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.0 m (1H), 1.0 m (5H), 1.35 s (3H), 3.24 s (3H). *Z*-**46** (aus (*Z*)-2-Methyl-2-buten-1-ol<sup>41)</sup> mit NaH/CH<sub>3</sub>I); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.6 m (6H), 3.32 s (3H), 3.95 s (2H), 5.46 q (*J* = 6 Hz, 1H).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O (100.2) Ber. C 71.95 H 12.08 *Z*-**47**: Gef. C 72.03 H 12.11

*E*-**47**: Gef. C 71.83 H 12.12

*Z*-**46**: Gef. C 72.01 H 11.99

*Methanolyse der 2-Methyl-2-butenyl-tosylate (49, 53):* Zu 0.50 g (5.8 mmol) (*E*)-2-Methyl-2-buten-1-ol<sup>41)</sup> (**48**) bzw. (*Z*)-2-Methyl-2-buten-1-ol<sup>42)</sup> (**52**, Reinheit 97.1%) in 10 ml trockenem THF tropfte man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoff 6.4 ml 1 M *n*-Butyllithium in Hexan. Nach 10 min wurden 1.11 g (5.8 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 10 ml THF langsam zugegeben (Temp. unter  $-60^{\circ}\text{C}$ ). Nach weiteren 30 min versetzte man mit 20 ml Methanol, ließ auf Raumtemp. erwärmen und rührte noch 18 h. Man verdünnte mit Wasser, schüttelte mit *n*-Pentan aus und trocknete die organische Phase über Calciumchlorid. Nach Kurzwegdestillation i. Vak. wurde gaschromatographisch analysiert (150-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol,  $60^{\circ}\text{C}$ ); die Ergebnisse für **53** (23.1% **45**, 74.7% **Z-46**, 2.2% **E-46**) wurden mit der Reinheit des eingesetzten Alkohols **52** (97.1% **Z**, 3.9% **E**) korrigiert (Schema 5).

*Desaminierung der 2-Methyl-2-buten-1-amine (50, 54):* 1.0 g (10 mmol) Tiglinsäureamid<sup>43)</sup>, Schmp.  $77^{\circ}\text{C}$ , wurde mit 0.76 g (20 mmol) Lithiumalanat in 100 ml Ether reduziert. Das schwerlösliche Amid wurde aus einer Extraktionshülse durch rückfließenden Ether kontinuierlich in die Lithiumalanat-Lösung gespült (ca. 4 h). Man hydrolysierte mit wenig Wasser, filtrierte den körnigen Aluminiumhydroxid-Niederschlag ab, trocknete über Kaliumcarbonat und reinigte **50**<sup>44)</sup> durch Kurzwegdestillation und PGC (5-m-Säule mit 10% Carbowax + KOH auf Chromosorb W,  $80^{\circ}\text{C}$ ; verlustreiche Abtrennung kleiner Mengen von **54**).

Die Darstellung von Angelicasäureamid über das Säurechlorid analog Lit.<sup>43)</sup> war mit Isomerisierung verbunden. Erfolgreicher war die Anhydrid-Methode. Zu 2.0 g (20 mmol) Angelicasäure in 100 ml Toluol tropfte man bei  $0^{\circ}\text{C}$  2.12 g (20 mmol) Triethylamin in 10 ml Toluol und anschließend 2.17 g (20 mmol) Chlorameisensäure-ethylester in 10 ml Toluol. Nach 2 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  leitete man Ammoniak ein (ca. 1 h), filtrierte ab und wusch den Rückstand mit 100 ml warmem Toluol. Die vereinigten Toluollösungen wurden im Rotationsverdampfer auf ca. 50 ml eingengt und über Nacht in den Eisschrank gestellt, wobei 0.78 g (39%) Angelicasäureamid auskristallisierten, Schmp.  $127-128^{\circ}\text{C}$  (aus Toluol).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$  (99.1) Ber. C 60.58 H 9.15 N 14.13 Gef. C 60.54 H 9.12 N 14.11

Lithiumalanat-Reduktion, wie für Tiglinsäureamid beschrieben, ergab **54**. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.65 s, br (2H), 1.69 d ( $J = 7$  Hz, 3H), 1.8 s (3H), 3.18 s (2H), 5.28 q ( $J = 7$  Hz, 1H).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$  (85.1) Ber. C 70.53 H 13.02 N 16.45 Gef. C 70.42 H 12.96 N 16.52

Bei der Desaminierung von **50** mit salpetriger Säure (3 Äquiv. Natriumnitrit, verd. Perchlorsäure, pH 3.5) entstanden 3-Methyl-3-buten-2-ol (**45-OH**, 46.8%), (*E*)-2-Methyl-2-buten-1-ol (**48**, 49.2%) und (*Z*)-2-Methyl-2-buten-1-ol (**52**, 4%). **54** lieferte diese Alkohole mit Anteilen von 62.1, 12.6 und 25.3%. Wurden die Alkohole den Desaminierungsbedingungen ausgesetzt, so blieb **45-OH** unverändert, während **48** und **52** gegenseitige Umwandlung zeigten. Es liegt demnach keine säurekatalysierte Umlagerung vor, sondern eine *Z/E*-Isomerisierung, die wahrscheinlich durch nitrose Gase ausgelöst wird.

Zur alkalischen Desaminierung nach Lit.<sup>16)</sup> gab man zu 0.63 g (2.1 mmol) Dinatriumpentacyanonitrosylferrat(III) (Nitroprussidnatrium) und 24 mg Kaliumcarbonat (0.17 mmol) in 1.7 ml sauerstoff-freiem Wasser 30 mg (0.35 mmol) **50** (Isomerenreinheit 99.3%) bzw. **54** (Isomerenreinheit 99.9%), rührte 16 h bei Raumtemp., schüttelte dreimal mit je 1 ml Ether aus und analysierte gaschromatographisch (93 m Kapillarsäule, belegt mit Marlophen + KOH,  $80^{\circ}\text{C}$ ). Die Ergebnisse in Schema 5 sind unkorrigiert.

*Nitroso(1-propylcyclopropyl)carbamidsäure-methylester (62):* 2.5 g (20 mmol) 1-(2-Propenyl)cyclopropancarbonsäure (**58**)<sup>18)</sup> in 40 ml trockenem Ether wurden mit 0.2 g Palladium (5%)-Kohle 2 h bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. Nach Verestern mit Diazo-



methan zeigte GC (44 m Kapillarsäule, belegt mit Siliconöl OV 101, 100°C) neben **60** (88.1%) drei weitere Produkte (5.8, 1.8 und 4.3%), von denen eines (5.8%) durch Vergleich als 2-Ethylpentansäure-methylester identifiziert wurde. Mittels PGC (2 m Säule, 15% Carbowax auf Chromosorb W, 90°C) wurden 2.3 g (81%) **60** (Reinheit 99.8%) abgetrennt und durch Erhitzen (2 h) mit 4.0 g Kaliumhydroxid in 10 ml Methanol/Wasser (1:1) verseift. Nach Ansäuern und Ausschütteln mit Ether erhielt man 1.6 g (77%) 1-Propylcyclopropan-carbonsäure (**59**). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.7 m (2H), 1.0 m (3H), 1.3 m (2H), 1.5 m (4H), 11.0 s, br (1H).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (128.2) Ber. C 65.60 H 9.44 Gef. C 65.59 H 9.38

Curtius-Abbau nach den Angaben für **15b** ergab 65% **61**, Schmp. 48°C (nach Kurzwegdestillation). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.55, 0.65 AA'BB'-Signal (4H), 0.8 m (3H), 1.45 m (4H), 3.60 s (3H), 5.10 s, br (1H).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (157.2) Ber. C 61.12 H 9.62 N 8.91 Gef. C 61.10 H 9.64 N 8.82

Die Nitrosierung von **61** folgte der Vorschrift für **16b** (3 h bei 0°C) und lieferte 1.1 g (92%) Rohprodukt. Nach Chromatographie (Säule 20 × 1.5 cm, Kieselgel zuvor mit feuchtem Ether desaktiviert, Laufmittel *n*-Hexan/Ether 8:2) erhielt man 0.8 g **62** als zersetzliches gelbes Öl.

Alkalische Spaltung von **62** (mit Kaliumcarbonat in Methanol, vgl. **16b**) ergab (in der Reihenfolge der GC-Elution von Polypropylenglycol-Säulen) **65** (11.1%), **63** (5.2%), **66** (83.0%) und **69** (0.7%) (Mittelwerte von verschiedenen Säulen; Gesamtausbeute ca. 60%). Die Identifizierung erfolgte mit Hilfe nachstehender Vergleichssubstanzen:

*Propylidencyclopropan* (**65**): Man erhitzte 49.9 g (105 mmol) (3-Brompropyl)triphenylphosphoniumbromid<sup>45)</sup> mit 8.2 g (0.21 mol) Natriumamid in 100 ml trockenem Ether 2 d unter Rückfluß. Zu der abgekühlten, orangefarbenen Lösung des Ylids tropfte man 6.0 g (103 mmol) Propionaldehyd in 250 ml Ether, rührte 1 h bei Raumtemp., filtrierte und destillierte den Ether über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen ab. Nach Kurzwegdestillation des Rückstandes wurde **65** von Benzol durch PGC (5-m-Säule mit 15% Carbowax + KOH auf Chromosorb W, Raumtemp.) getrennt. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0.92 s, br (4H), 1.04 t (*J* = 7.7 Hz, 3H), 2.22 dq (*J* = 6.5 und 7.7 Hz, 2H), 5.87 tquin (*J* = 6.5 und 2 Hz, 1H).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> (82.1) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.81 H 12.35

*1-Methoxy-1-propylcyclopropan* (**63**): Aus 2-Pentanone, Methanol, Orthoameisensäure-trimethylester und *p*-Toluolsulfonsäure erhielten wir nach Lit.<sup>46)</sup> ein Gemisch von 2-Methoxy-1-penten (40%), 2-Methoxy-2-penten (45%) und 2,2-Dimethoxypentan (15%), aus dem 2-Methoxy-1-penten<sup>46)</sup> durch PGC (Carbowax + KOH, 50°C) abgetrennt wurde. 0.40 g (4.0 mmol) 2-Methoxy-1-penten, 1.07 g (4.0 mmol) Diiodmethan, 0.264 g frisch hergestelltes Zink-Kupfer-Paar<sup>47)</sup> und 0.36 g (4 mmol) 1,2-Dimethoxyethan wurden mit 1 ml trockenem Ether 4 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend mit 8 ml Ether verdünnt und weitere 20 h erhitzt. Man filtrierte, wusch zweimal mit je 15 ml Ammoniumchlorid-Lösung, je einmal mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat, engte über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen ein und trennte **63** mittels PGC ab (6-m-Säule mit 15% Carbowax + KOH auf Chromosorb W, 60°C); Ausb. 0.25 g (55%). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0.20, 0.76 AA'BB'-Signal (4H), 0.94 t (*J* = 7.5 Hz, 3H), 1.34 t (*J* = 7.5 Hz, 2H), 1.52 sext (*J* = 7.5 Hz, 2H), 3.04 s (3H).

*2-Methoxymethyl-1-penten* (**66**) wurde aus 2-Methylen-1-pentanol<sup>48)</sup> (*1-Methoxypropyl*)-cyclopropan (**69**) aus α-Ethylcyclopropanmethanol<sup>49)</sup> durch Veretherung mit NaH/CH<sub>3</sub>I erhalten (vgl. **10**). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): **66** δ 1.0 t (*J* = 6 Hz, 3H), 1.6 tq (*J* = 7 und 6 Hz,

2H), 2.1 t ( $J = 7$  Hz, 2H), 3.3 s (3H), 3.9 s (2H), 4.9 s, br (1H), 5.0 s, br (1H), 6.9  $\delta$   $\delta$ -0.85 m (5H), 0.95 t ( $J = 7$  Hz, 3H), 1.65 m (2H), 2.42 dt ( $J = 8$  und 6 Hz, 1H), 3.38 s (3H).

$C_7H_{14}O$  (114.2) Ber. C 73.63 H 12.36 63: Gef. C 73.56 H 12.41  
66: Gef. C 73.63 H 12.44  
69: Gef. C 73.64 H 12.23

*Cyclopropylethylketon-tosylhydrazon* (71): Zu 0.70 g (7.0 mmol) Cyclopropylethylketon<sup>50</sup> und 1.5 g (8.0 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid in 10 ml Methanol gab man 5 Tropfen gesätt. methanol. Salzsäure und erhitze 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen fällt man 71 durch Zutropfen von Wasser aus und kristallisierte aus Methanol/Wasser um; Ausb. 1.5 g (80%), Schmp. 98°C (Zers.).

$C_{13}H_{18}N_2O_2S$  (266.4) Ber. C 58.62 H 6.81 N 10.52 Gef. C 58.41 H 7.17 N 10.34

0.40 g (1.5 mmol) 71 in 50 ml 0.04 N Natriummethylat in Methanol wurden 2 h in einem Duran-Ringgefäß mit einer gekühlten Quarzlampe TQ 150 (150 Watt, Quarzlampenges. Hanau) belichtet (Stickstoffentwicklung: 32 ml). Man goß in 20 ml Wasser, sättigte mit Natriumchlorid und schüttelte dreimal mit je 5 ml Ether aus. GC (140-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylyenglycol, 60°C) zeigte drei nicht identifizierte Kohlenwasserstoffe (6.1, 2.7 und 2.6%), von denen keiner mit 65 übereinstimmte. Als einziger Ether entstand 69 (88.6%).

[1-(1-Methylethyl)cyclopropyl]nitrosocarbamidsäure-methylester (79): 90.0 g (0.25 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid wurden mit 10.0 g (0.256 mol) Natriumamid in 500 ml trockenem Ether 24 h unter Rückfluß erhitzt. In die auf Raumtemp. abgekühlte Lösung tropfte man 39.0 g (0.25 mol) 1-Acetylcyclopropancarbonsäure-ethylester (74)<sup>19</sup>, rührte 30 min unter Rückfluß, filtrierte und entfernte den Ether im Rotationsverdampfer. Kurzwegdestillation des Rückstands und anschließende Fraktionierung ergab 35.0 g (91%) 1-(1-Methylethenyl)cyclopropancarbonsäure-ethylester (75), Sdp. 70°C/16 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.8–1.4 m (4H), 1.2 t ( $J = 7$  Hz, 3H), 1.90 s, br (3H), 4.10 q ( $J = 7$  Hz, 2H), 4.85 m (2H).

$C_9H_{14}O_2$  (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.10 H 9.08

12.0 g (78 mmol) 75 wurden in 50 ml trockenem Ether mit 1.5 g Pd(10%)/BaSO<sub>4</sub> 7 d bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. Nach Filtrieren und Entfernen des Ethers zeigte GC des Rohprodukts 88% 1-(1-Methylethyl)cyclopropancarbonsäure-ethylester (76), 5.7% 2-Ethyl-3-methylbutansäure-ethylester<sup>50</sup>, 5.2% 2-Ethyl-3-methylbutansäure-ethylester<sup>51</sup> und 1.1% eines nicht identifizierten Esters. Eine mit Pd(5%)/Kohle in Ether durchgeführte Hydrierung ergab 16% Ausgangsmaterial 75, 55% 76 und 29% 2-Ethyl-3-methylbutansäure-ethylester. Die Ester wurden durch HPLC (Hibar, Merck, Lichrosorb Si 60, 7  $\mu$ m, *n*-Hexan/Ether 99.9:0.1) getrennt, durch PGC (1.5-m-Säule mit 15% Siliconöl OV 101 auf Chromosorb W, 90°C) gereinigt und mit Hilfe ihrer NMR-Spektren identifiziert. 76: Ausb. 9.5 g (78%). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.65, 1.05 AA'BB'-Signal (4H), 0.96 d ( $J = 6.5$  Hz, 6H), 1.20 t ( $J = 7$  Hz, 3H), 1.70 sept. ( $J = 6.5$  Hz, 1H), 4.50 q ( $J = 7$  Hz, 2H).

$C_9H_{16}O_2$  (156.2) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 69.16 H 10.31

2.0 g (12.8 mmol) 76 und 4.0 g (71 mmol) Kaliumhydroxid wurden in 10 ml Methanol/Wasser (1:1) 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Ansäuern und Ausschütteln mit Ether erhielt man 1.5 g (91%) 1-(1-Methylethyl)cyclopropancarbonsäure (77), Schmp. 62°C (aus Dioxan/Wasser). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.75, 1.20 AA'BB'-Signal (4H), 1.00 d ( $J = 7$  Hz, 6H), 1.70 sept ( $J = 7$  Hz, 1H) (CO<sub>2</sub>H nicht erfaßt).

$C_7H_{12}O_2$  (128.2) Ber. C 65.60 H 9.44 Gef. C 65.71 H 9.35

Curtius-Abbau von **77** nach Vorschrift für **15b** ergab 57% [1-(1-Methylethyl)cyclopropyl]carbamidsäure-methylester (**78**), Schmp. 33°C (aus Ether/*n*-Hexan). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.60, 0.70 AA'BB'-Signal (4H), 0.86 d (*J* = 6 Hz, 6H), 1.20 sept (*J* = 6 Hz, 1H), 3.56 s (3H), 5.0 s, br (1H).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (157.2) Ber. C 61.12 H 9.62 N 8.91 Gef. C 61.22 H 9.57 N 8.99

Nitrosierung von 0.60 g (3.8 mmol) **78** nach den Angaben für **16b** lieferte 0.5 g braunes Öl, aus dem durch HPLC (Hibar, Merck, Lichrosorb Si 60, 7 µm, Ether) 65 mg (9%) sehr zersetzliches Nitrosocarbamat **79** erhalten wurden. Die alkalische Spaltung von **79** in Methanol/Kaliumcarbonat (vgl. **16b**) ergab (in der Reihenfolge der GC-Elution von einer 138-m-Kapillarsäule, belegt mit Siliconöl OV 101, 70°C): (1-Methylethenyl)cyclopropan<sup>52</sup> (**87**, Spur), (1-Methylethyliden)cyclopropan<sup>53</sup> (**84**, 14.7%), 2-(Methoxymethyl)-3-methyl-1-buten (**82**, 50.0%), 1-(1-Methylethyl)-1-methoxycyclopropan (**83**, 1.0%) und (1-Methoxy-1-methylethyl)cyclopropan (**86**, 34.3%). Alle Produkte wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

**82** wurde aus 2-Methylen-3-methyl-1-butanol<sup>48</sup>, **86** aus α,α-Dimethylcyclopropanmethanol<sup>53</sup> durch Veretherung mit NaH/CH<sub>3</sub>I erhalten (vgl. **10**). Cyclopropanierung von 2-Methoxy-3-methyl-1-buten<sup>54</sup> mit CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>/Zn(Cu) (vgl. **63**) ergab **83** (Ausb. 79%). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): **82** δ 1.10 d (*J* = 7 Hz, 6H), 2.35 sept (*J* = 7 Hz, 1H), 3.35 s (3H), 3.90 s (2H), 4.95 m (2H). **83**: δ 0.45, 0.65 AA'BB'-Signal (4H), 0.90 d (*J* = 7 Hz, 6H), 1.95 sept (*J* = 7 Hz, 1H), 3.25 s (3H). **86**: δ 0.20–0.55 m (4H), 0.75–1.0 m (1H), 1.06 s (6H), 3.28 s (3H).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O (114.2) Ber. C 73.63 H 12.36 **82**: Gef. C 73.63 H 12.25

**83**: Gef. C 73.65 H 12.21

**86**: Gef. C 73.65 H 12.33

(1,1'-Bicyclopropyl-1-yl)nitrosocarbamidsäure-methylester (**92**): Aus 3.6 g (38.4 mmol) 2-Cyclopropylacrylonitril (**89**)<sup>20</sup> und 19 g (75 mmol) Bromoform in 30 ml Methylenchlorid erhielten wir mit 10 ml 50proz. Natronlauge und 0.2 g TEBA nach der Vorschrift für **23** 7.2 g (71%) 2,2-Dibrom[1,1'-bicyclopropyl]-1-carbonitril (**99**): Sdp. 99°C/0.5 Torr; Schmp. (nach PGC) 49–50°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.3–1.35 m (5H), 1.79 d (*J* = 7 Hz, 1H), 2.16 d (*J* = 7 Hz, 1H).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>2</sub>N (265.0) Ber. C 31.73 H 2.66 N 5.29 Gef. C 31.86 H 2.60 N 5.32

Reduktion von 5.0 g (19 mmol) **99** mit 1.8 g (75.6 mmol) Magnesiumspänen in 50 ml trockenem Methanol nach den Angaben für **26a** ergab 1.8 g (89%) [1,1'-Bicyclopropyl]-1-carbonitril, das nach Lit.<sup>20</sup> mit 85% Ausb. zu [1,1'-Bicyclopropyl]-1-carbonsäure (**90**), Schmp. 51–53°C, hydrolysiert wurde. Curtius-Abbau, wie für **15b** beschrieben, führte mit 87% Ausb. zum Carbamat **91**, Schmp. 23–24°C (aus Toluol). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0–0.5 m (4H), 0.56, 0.65 AA'BB'-Signal (4H), 1.3 m (1H), 3.64 s (3H), 5.03 s, br (1H).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (155.2) Ber. C 61.91 H 8.44 N 9.02 Gef. C 61.82 H 8.41 N 9.13

Nitrosierung von **91** nach der Vorschrift für **16b** ergab 53% Nitrosocarbamat **92** als zersetzliches, gelbes Öl. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.2–2.32 m (4H), 0.66, 0.84 AA'BB'-Signal (4H), 1.15 m (1H), 4.05 s (3H). Bei alkalischer Spaltung von 0.50 g (2.7 mmol) **92** mit 1.2 g Kaliumcarbonat in 20 ml Methanol (vgl. **16b**) entstanden 81.7% 1-Methoxy-1,1'-bicyclopropyl (**95**) und 18.3% [1-(Methoxymethyl)ethenyl]cyclopropan (**94**), die mittels PGC (1.5-m-Säule mit 20% Carbowax auf Chromosorb W, 60°C) isoliert wurden. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): **94** δ 0.4–1.2 m (5H), 3.38 s (3H), 3.96 s (2H), 4.8 s (1H), 4.9 s (1H). **95** δ 0–0.8 m (8H),

1.2–1.6 m (1H), 3.34 s (3H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) von **95**: 2.7 (t), 10.1 (t), 12.1 (d), 54.3 (s), 63.4 (q).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$  (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 **94**: Gef. C 74.83 H 10.66

**95**: Gef. C 74.97 H 10.72

([2-*D*]-1,1'-Bicyclopropyl-1-yl)nitrosocarbamidsäure-methylester (**104**): Der Reduktion von 14.0 g (53 mmol) **99** mit 15.4 g (53 mmol) Tri-*n*-butylzinnhydrid nach den Angaben für **23** schloß sich die Trennung der Isomeren durch LPLC an (Säule  $30 \times 2.5$  cm, Silicagel Typ 254, 20–45  $\mu\text{m}$ , Fa. Grace, *n*-Hexan/Ether 9:1), Ausb. 4.01 g (41%) *E*-**100** und 4.59 g (47%) *Z*-**100**.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): *E*-**100**  $\delta$  0.4–0.85 m (4H), 1.15 t ( $J = 6$  Hz) + m (2H), 1.80 dd ( $J = 8$  und 6 Hz, 1H), 3.50 dd ( $J = 8$  und 6 Hz, 1H), *Z*-**100**  $\delta$  0.1–1.7 m (7H), 2.94 dd ( $J = 8$  und 6 Hz, 1H).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{BrN}$  (186.1) Ber. C 45.19 H 4.33 N 7.53 *E*-**100**: Gef. C 45.77 H 4.36 N 7.67

*Z*-**100**: Gef. C 45.76 H 4.36 N 7.60

Reduktion von *E*-**100** mit  $\text{Mg}/\text{CH}_3\text{OD}$  nach den Angaben für **24** ergab 87% *E*-**101**,  $^2\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  0.54 (*E*-**101**, 90.7%), 0.89 (*Z*-**101**, 9.3%). Entsprechend lieferte *Z*-**100** ein Gemisch von 85.6% *Z*-**101** und 14.4% *E*-**101**. Alkalische Hydrolyse zu **102**, Curtius-Abbau zu **103** und Nitrosierung zu **104** verliefen wie bei den *D*-freien Verbindungen.

Bei alkalischer Spaltung von *E*-**104** (vgl. **16b**) entstanden 81.6% **108** [ $^2\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  0.24 (48.7%), 0.54 (51.3%)] und 18.4% **106** + **107** [ $^2\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  3.79 (50.5%), 4.73 (25.2%) und 4.84 (24.3%)]. *Z*-**104** ergab 81.7% **108** [*E*:*Z*: 50.6:49.4;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  2.6 (t), 9.5, 9.8, 10.1 (1:1:1,  $\alpha$ -*D*-Kopplung), 9.9 (t), 12.0 (d), 54.3 (s), 63.4 (q)] und 18.3% **106**, *E*-**107** und *Z*-**107** (51.6:24.3:24.1). Durch Vergleich der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von Cyclopropan ( $\delta$  –2.8) und Methoxycyclopropan ( $\delta$  5.3, 57.9, 65.8) kann das Signal von **95** bei  $\delta$  10.1 und damit das Deuterium in **108** dem methoxysubstituierten Cyclopropanring zugeordnet werden.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 36024-58-5 / 7: 104131-48-8 / 10: 104131-49-9 / 13: 104131-50-2 / 14: 6914-76-7 / 14 (Isocyanat-Derivat): 102121-96-0 / 15a: 58102-14-0 / 15b: 104131-52-4 / 16a: 104131-51-3 / 16b: 104131-53-5 / 17: 104132-11-8 / 18: 22418-49-1 / 19: 16519-37-2 / 20: 104131-54-6 / 21: 104131-55-7 / 22: 22936-83-0 / 23: 39647-01-3 / *E*-**24**: 58683-50-4 / *Z*-**24**: 58683-51-5 / *E*-**25**: 104131-58-0 / *Z*-**26a**: 104131-56-8 / *E*-**26a**: 104131-57-9 / *E*-**26b**: 104131-59-1 / *Z*-**26b**: 104131-60-4 / *E*-**26c**: 104131-61-5 / *Z*-**26c**: 104131-62-6 / *E*-**27**: 104131-63-7 / *Z*-**27**: 104131-64-8 / **28**: 104131-65-9 / *E*-**29**: 10431-66-0 / *Z*-**29**: 104131-67-1 / *E*-**30**: 104131-68-2 / *Z*-**30**: 104131-69-3 / **31**: 6622-76-0 / **32**: 5953-76-4 / **33**: 72957-63-2 / **34**: 104131-70-6 / **35**: 61168-37-4 / **36**: 104131-71-9 / **37**: 20515-20-2 / **38**: 61168-33-0 / **39**: 104131-72-8 / **40**: 104131-74-0 / **41**: 104132-12-9 / **42**: 104131-73-9 / **43**: 104131-75-1 / **44**: 104132-13-0 / **45**: 39159-32-5 / **45-OH**: 10473-14-0 / *Z*-**46**: 104131-78-4 / *E*-**46**: 78294-46-9 / *Z*-**47**: 104131-76-2 / *E*-**47**: 104131-77-3 / **48**: 497-02-9 / **50**: 104131-79-5 / **52**: 19319-26-7 / **54**: 104131-80-8 / **58**: 80360-57-2 / **59**: 104131-82-0 / **60**: 104131-81-9 / **61**: 104131-83-1 / **62**: 104131-84-2 / **63**: 104131-85-3 / **64**: 104132-14-1 / **65**: 91509-05-6 / **66**: 104131-86-4 / **69**: 104131-87-5 / **71**: 104131-88-6 / **74**: 32933-03-2 / **75**: 104131-90-0 / **76**: 104131-91-1 / **77**: 104131-92-2 / **78**: 104131-93-3 / **79**: 104131-89-7 / **80**: 104132-15-2 / **82**: 104131-94-4 / **83**: 104131-95-5 / **84**: 4741-86-0 / **86**: 104131-96-6 / **87**: 4663-22-3 / **89**: 38208-21-8 / **90**: 60629-92-7 / **91**: 104131-98-8 / **92**: 60629-92-7 / **93**: 104132-16-3 / **94**: 104132-00-5 / **95**: 104131-99-9 / **99**: 104131-97-7 / *E*-**100**: 104132-02-7 / *Z*-**100**: 104132-03-8 / *E*-**101**: 104155-48-8 / *Z*-**101**: 104132-04-9 / *E*-**104**: 104132-01-6 / *Z*-**104**: 104132-05-0 / **106**: 104132-06-1 / *E*-**107**: 104132-07-2 / *Z*-**107**: 104132-08-3 / *E*-**108**: 104132-09-4 / *Z*-**108**: 104132-10-7 / [1,1'-Bicyclopropyl]-1-carbonitril: 60629-91-6 / 2-Methylen-3-methyl-1-butanol: 26903-66-2 /  $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethylcyclopropanmethanol: 930-39-2 / 2-Methoxy-3-methyl-1-buten: 51776-45-5 / 2-Ethyl-3-methylbutansäure-ethylester: 63791-85-5 / 2-Ethyl-3-methylbutansäure-ethylester: 18804-45-0 / 2-Methoxy-1-penten: 53119-70-3 / 2-Methoxy-2-penten: 61142-47-0 / 2-Methylen-1-pentanol: 4364-51-6 /  $\alpha$ -Ethylcyclopropanmethanol: 18729-46-9 / 2-Ethylpen-

tansäure-methylester: 816-16-0 / 3-Methyl-6-hepten-3-ol: 36842-46-3 / *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosroharnstoff: 10575-90-3 / Allylmethylether: 627-40-7 / Cyclopropylmethylether: 540-47-6 / 2-Methyl-1-buten: 563-46-2 / 3-Methyl-1,2-pentadien: 7417-48-3 / *N*-Methyl-*N*-nitrosroharnstoff: 684-93-5 / 3-Methyl-5-hexen-3-ol: 1569-44-4 / 3-Brom-2-methyl-1-propen: 1458-98-6 / 1-Methylcyclopropylamin-hydrochlorid: 88887-87-0 / Methacrylsäure-methylester: 80-62-6 / (*Z*)-2-Methoxy-2-buten: 25125-85-3 / (*E*)-2-Methoxy-2-buten: 25125-84-2 / (*Z*)-2-Methyl-2-buten-1-ol: 19319-26-7 / Tiglinsäureamid: 6028-38-2 / Angelicasäure: 565-63-9 / Angelicasäureamid: 5953-75-3 / (3-Brompropyl)triphenylphosphoniumbromid: 3607-17-8 / Propionaldehyd: 123-38-6 / 2,2-Dimethoxypentan: 55904-98-8 / 2-Pentanon: 107-87-9 / Diiodmethan: 75-09-2 / Cyclopropylethylketon: 6704-19-4 / *p*-Toluolsulfonohydrazid: 1576-35-8 / Methyltriphenylphosphoniumbromid: 1779-49-3

43. Mitteilung: K. R. Gassen und W. Kirmse, Chem. Ber. **119**, 2233 (1986).
- 24) W. Kirmse und H. Schütte, Chem. Ber. **101**, 1674 (1968).
- 3) W. Kirmse und T. Engbert, Angew. Chem. **91**, 240 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 228 (1979).
- 4) W. Kirmse, G. Hellwig und Pham van Chiem, Chem. Ber. **119**, 1511 (1986).
- 5) Der Weg 3 → 11 → 6 erscheint zunächst wenig wahrscheinlich. Einige theoretische Berechnungen ergeben aber, daß die Ringöffnung „freier“ Cyclopropylkationen eine Aktivierungsenergie erfordert, während die Ringöffnung von Cyclopropanderivaten wie 1 nicht über 11 verläuft; vgl. hierzu W. Kirmse und U. Richarz, Chem. Ber. **111**, 1883 (1978), und dort zit. Lit., ferner K. Raghavachari, R. A. Whiteside, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **103**, 5649 (1981).
- 6) W. Kirmse, O. Schnurr und H. Jendralla, Chem. Ber. **112**, 2120 (1979).
- 7) J. Anselme und W. Fischer, Tetrahedron **25**, 855 (1969); M. Nakajima und J. Anselme, Tetrahedron Lett. **1976**, 4421.
- 8) J. O. Reed und W. Lwowski, J. Org. Chem. **36**, 2864 (1971).
- 9) A. Stein und T. H. Morton, Tetrahedron Lett. **1973**, 4933.
- 10) K. L. Syndes, L. Skattebøl, C. B. Chapleo, D. G. Leppard, K. L. Svanholt und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta **58**, 2061 (1975).
- 11) K. Hoffmann, S. F. Orochena, S. M. Sax und G. H. Jeffrey, J. Am. Chem. Soc. **81**, 992 (1959).
- 12) R. M. Blankenship, K. A. Burdett und J. S. Swenton, J. Org. Chem. **39**, 2300 (1974).
- 13) R. A. Moss und D. W. Reger, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7539 (1969).
- 14) M. S. Baird und A. G. W. Baxter, J. Am. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1979**, 2317.
- 15) S. S. Kantner, K. Humski und H. L. Goering, J. Am. Chem. Soc. **104**, 1693 (1982).
- 16) H. Maltz, M. A. Grant und M. C. Navaroli, J. Org. Chem. **36**, 363 (1971); vgl. auch B.-R. Günther und W. Kirmse, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 518.
- 17) W. F. Sliwinski, T. M. Su und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **94**, 133 (1972).
- 18) P. M. Warner und D. Le, J. Org. Chem. **47**, 893 (1982).
- 19) N. S. Zefirov, T. S. Kuznetsova, S. I. Kozhushkov, L. S. Surmina und Z. A. Rashchupkina, Zh. Org. Khim. **19**, 541 (1963); engl. Übers. **19**, 474 (1983).
- 20) A. H. Schmidt, U. Schirmer und J.-M. Conia, Chem. Ber. **109**, 2588 (1976).
- 21) B. A. Howell und J. G. Jewett, J. Am. Chem. Soc. **93**, 798 (1971).
- 22) J. Salaün, J. Org. Chem. **43**, 2809 (1978).
- 23) R. A. Martin und J. A. Landgrebe, J. Org. Chem. **37**, 1996 (1972).
- 24) Übersichten: H. G. Richey in Carbonium Ions (Hrsg. G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Vol. 3, S. 1201, Wiley-Interscience, New York 1972; K. B. Wiberg, B. A. Hess jr. und A. J. Ashe III, ebenda Vol. 3, S. 1295; J. Haywood-Farmer, Chem. Rev. **74**, 315 (1974); A. de Meijere, Angew. Chem. **91**, 867 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 809 (1979).
- 25) H. C. Brown, C. G. Rao und M. Ravindranathan, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7663 (1977); **100** 7946 (1978).
- 26) W. Kirmse und J. Rode, Chem. Ber. **119**, 3694 (1986), nachstehend.
- 27) E. Jongejan, W. J. M. van Tilborg, C. H. V. Dusseau, H. Steinberg und Th. J. de Boer, Tetrahedron Lett. **1972**, 2359; E. Jongejan, H. Steinberg und Th. J. de Boer, ebenda **1976**, 397.
- 28) M. W. E. M. van Tilborg, R. van Doorn und N. M. M. Nibbering, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7617 (1979).
- 29) W. J. Bailey und C. R. Pfeifer, J. Org. Chem. **20**, 95 (1955).

- <sup>30)</sup> *W. v. E. Doering* und *W. R. Roth*, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963).  
<sup>31)</sup> *J. Sand* und *F. Singer*, *Liebigs Ann. Chem.* **329**, 166 (1903).  
<sup>32)</sup> *H. R. Henze*, *B. B. Allen* und *W. B. Leslie*, *J. Org. Chem.* **7**, 326 (1942).  
<sup>33)</sup> *B. K. Mereshkowski*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [4] **37**, 711 (1925).  
<sup>34)</sup> *W. Kirmse* und *M. Buschhoff*, *Chem. Ber.* **100**, 1491 (1976).  
<sup>35)</sup> *H. G. Kuivila* und *O. F. Beumel jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1246 (1961).  
<sup>36)</sup> *K. L. Rinehart* und *T. van Aucken*, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5251 (1960); **84**, 3742 (1962);  
*D. E. Mc Greer*, *P. Morris* und *G. Carmichael*, *Can. J. Chem.* **41**, 725 (1963).  
<sup>37)</sup> *R. E. Buckles* und *G. V. Mock*, *J. Org. Chem.* **15**, 680 (1950).  
<sup>38)</sup> *Y. Inove*, *M. Hidai* und *Y. Uchida*, *Chem. Lett.* **1972**, 1119.  
<sup>39)</sup> *H. Friege*, *H. Friege* und *I. Dyong*, *Chem. Ber.* **114**, 1822 (1981).  
<sup>40)</sup> *P. J. Stang* und *M. G. Magnum*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1459 (1975).  
<sup>41)</sup> *E. F. Cox*, *M. C. Caserio*, *M. S. Silver* und *J. D. Roberts*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2719 (1961).  
<sup>42)</sup> *M. Zaidlewicz*, *A. Uzarewicz* und *R. Sarnowski*, *Synthesis* **1979**, 62.  
<sup>43)</sup> *H. Sutter*, *F. Rottmayr* und *H. Porsch*, *Liebigs Ann. Chem.* **521**, 189 (1936); *O. H. Wheeler*,  
*J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3216 (1956).  
<sup>44)</sup> *G. Kresze* und *H. Münsterer*, *J. Org. Chem.* **48**, 3561 (1983).  
<sup>45)</sup> *K. Utimoto*, *M. Tamura* und *K. Sisido*, *Tetrahedron* **29**, 1169 (1973).  
<sup>46)</sup> *E. Taskinen*, *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 345 (1974).  
<sup>47)</sup> *E. Le Goff*, *J. Org. Chem.* **29**, 2048 (1964).  
<sup>48)</sup> *J. D. Duboudin* und *B. Jousseau*, *J. Organomet. Chem.* **168**, 1 (1979).  
<sup>49)</sup> *M. Hanack* und *H.-M. Ensslin*, *Liebigs Ann. Chem.* **713**, 49 (1968).  
<sup>50)</sup> *C. Lion* und *J. E. Dubois*, *Tetrahedron* **37**, 319 (1981).  
<sup>51)</sup> *N. Ono*, *R. Tamura*, *J. Hayami* und *A. Kaji*, *Chem. Lett.* **1977**, 189.  
<sup>52)</sup> *N. I. Yakushkina*, *L. F. Germanova*, *V. D. Klebanova*, *L. I. Leonova* und *I. G. Bolesov*, *Zh. Org.-Khim.* **12**, 2141 (1976); engl. Übers. **12**, 2082 (1976).  
<sup>53)</sup> *R. J. Crawford*, *H. Tokunaga*, *L. M. H. Shrijver*, *J. C. Godard* und *T. Nakashima*, *Can. J. Chem.* **56**, 992 (1978).  
<sup>54)</sup> *D. P. G. Hamon* und *V. C. Trenerry*, *Aust. J. Chem.* **33**, 809 (1980).

[152/86]