

Desaminierungsreaktionen, 33¹⁾

Reaktionen aliphatischer Diazonium-Ionen mit Lithiumazid

Wolfgang Kirmse*, Otto Schnurr und Heiner Jendralla

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

Eingegangen am 15. September 1978

Die Reaktionen aliphatischer Diazonium-Ionen mit Lithiumazid in Methanol zu organischen Aziden verlaufen nach unterschiedlichen Mechanismen. Für Cyclopropan- und Alkendiazonium-Ionen wurde Azokupplung mit Hilfe von ¹⁵N-Markierung eindeutig nachgewiesen. Der Pentazol-Anteil an der Kupplungsreaktion beträgt ca. 40% bei Cyclopropandiazonium-Ionen, dagegen < 20% bei Alkendiazonium-Ionen, wie aus dem Vergleich α - und β -¹⁵N-markierter Diazonium-Ionen hervorgeht. Diazoniumgruppen an sp³-hybridisiertem Kohlenstoff zeigen keine Kupplung, auch nicht Bicyclo[2.2.1]heptan-1-diazonium-Ionen (**2**). Aus ihnen entstehen Alkylazide meist nach einem S_N1-Mechanismus; Selektivitätsuntersuchungen weisen auf die Beteiligung des Azid-Ions an der Stickstoffabspaltung aus primären Alkanediazonium-Ionen hin. Wenn die Deprotonierung der Diazonium-Ionen zu thermisch labilen Diazoerbindungen führt, tragen die so erzeugten Carbenes ebenfalls zur Bildung organischer Azide bei. Veränderungen in der Produktverteilung, im ¹⁵N-Gehalt und im Deuterium-Einbau dienten zum Nachweis dieses neuartigen Mechanismus.

Deamination Reactions, 33¹⁾

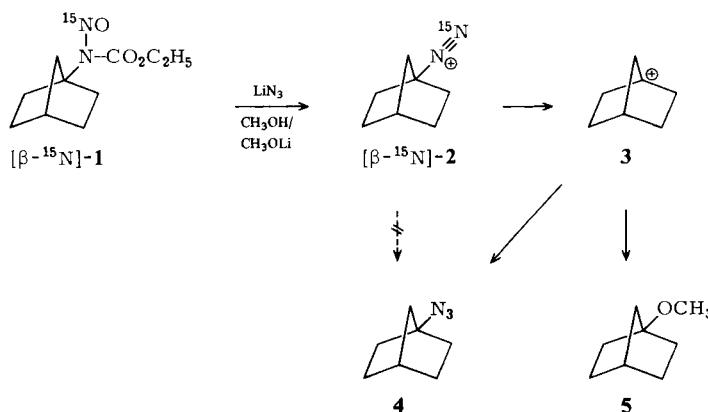
Reactions of Aliphatic Diazonium Ions with Lithium Azide

The reactions of aliphatic diazonium ions with lithium azide in methanol to give organic azides proceed by a variety of mechanisms. Azo coupling has been definitely established by means of ¹⁵N labels in the case of cyclopropane and alkenediazonium ions. The contribution of a pentazole to the coupling pathway is ca. 40% with cyclopropandiazonium ions, but less than 20% with alkenediazonium ions, as shown by a comparison of α - and β -¹⁵N labeled diazonium ions. No coupling occurs with diazonium groups at sp³ hybridized carbons, including bicyclo[2.2.1]heptane-1-diazonium ions (**2**). Most of them produce alkyl azides by S_N1 mechanisms; selectivities indicate some participation of azide ion in the extrusion of nitrogen from primary alkanediazonium ions. Whenever the diazo compounds generated by deprotonation of the diazonium ions are thermally labile, the carbenes thus produced also contribute to the formation of organic azides. Variations in product distribution, ¹⁵N content, and deuterium incorporation served to identify this novel mechanism.

Vor einigen Jahren zeigten wir mittels ¹⁵N-Markierung, daß Cyclopropandiazonium-Ionen mit Azid im Sinne einer Azokupplung reagieren, 1-Butandiazonium-Ionen dagegen nicht²⁾. Wir berichten nun über eine genauere Untersuchung des Reaktionsverlaufs mit Alkan-, Cyclopropan- und Alkendiazonium-Ionen.

1. Alkandiazonium-Ionen

In Ergänzung unserer früheren Versuche²⁾ prüften wir, ob Bicyclo[2.2.1]heptan-1-diazonium-Ionen (**2**) zu einer Kupplung mit Azid befähigt sind. Die Chancen sind hier besonders gut, da eine S_N2-Reaktion unmöglich und der S_N1-Zerfall durch die hohe Energie des entstehenden Brückenkopf-Kations **3** erschwert ist. Die Spaltung des Nitrosourethans **1** mit Lithiumazid/Methanol/Lithiummethylat³⁾ ergab 1-Azidobicyclo[2.2.1]heptan (**4**) und 1-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan (**5**) in einem Verhältnis, das der Azidkonzentration proportional, aber von der Basenkonzentration unabhängig war (Tab. 11, exp. Teil). Bei ¹⁵N-Markierung des Nitroso-Stickstoffs in **1** (95% ¹⁵N) gab das Massenspektrum und das IR-Spektrum des hieraus erhaltenen **4** keinerlei Hinweise auf einen ¹⁵N-Gehalt. Der vollständige Verlust der ¹⁵N-Markerung zeigt, daß die Bildung des Azids **4** aus dem Diazonium-Ion **2** ausschließlich über das Kohlenstoffkation **3** verläuft.



Während eine S_N2-Reaktion von **2** mit Azid aus sterischen Gründen indiskutabel ist, gilt dies nicht für alle Alkandiazonium-Ionen. Einige Informationen erhält man aus der Selektivität der Produktbildung. Entsprechend unserem Versuchsantrag verwenden wir als Maß der Selektivität $k_{\text{LiN}_3}/k_{\text{CH}_3\text{OH}}$. Wie ein Vergleich für *tert*-Butylhalogenide und *sec*-Alkylsulfonate zeigt (Tab. 1), stimmt diese Größe mit dem in der Literatur meist verwendeten Selektivitätsindex $k_{\text{N}_3}/k_{\text{H}_2\text{O}}$ gut überein. Das geringe Auswahlvermögen der *tert*-Butylhalogenide (S_N1-Mechanismus) kontrastiert mit der hohen Selektivität der *sec*-Alkylsulfonate, wenn auch umstritten ist, ob bei letzteren der Angriff des Azids auf ein Kontakt-Ionenpaar⁴⁾ oder auf kovalentes Substrat (S_N2)^{5,6)} erfolgt.

Im Gegensatz zu den *sec*-Alkylsulfonaten ist die Selektivität der *sec*-Alkandiazonium-Ionen sehr gering; dies spricht für die intermediäre Bildung von *sec*-Alkylkationen. Ein weiterer Unterschied zeigt sich in der Basenabhängigkeit der Produktverhältnisse: Bei *sec*-Butylmesylat nimmt RN₃/ROCH₃ auf Zusatz von Lithiummethylat ab, da nun auch das stark nucleophile Methylat zur Etherbildung beiträgt. Bei allen Diazonium-Ionen der Tab. 1 war dagegen RN₃/ROCH₃ im Rahmen der Meßgenauigkeit basenunabhängig; die Zwischenstufen des Diazonium-Zerfalls diskriminieren nicht meßbar zwischen Methanol und Methylat.

Tab. 1. Selektivität von Alkylierungsmitteln⁷⁾

	$k_{\text{N}_3^-}/k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{a)}$	Lit.
<i>tert</i> -Butylchlorid	14.5 ^{b)}	⁸⁾
2-Propyltosylat	1050 ^{c)}	⁵⁾
2-Octylbrosylat	770 ^{c)}	⁵⁾
1-Octylbromid	11800 ^{b)}	⁶⁾
	[LiOCH ₃]	$k_{\text{LiN}_3}/k_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{d)}$
<i>tert</i> -Butylbromid	0	13.6 ± 0.3
2-Butylmesylat	0	752 ± 87
	0.6	365 ± 35
	1.2	222 ± 29
2-Butandiazonium-Ion	0.3 – 1.2	2.5 ± 0.4
Cyclopentandiazonium-Ion	0.3 – 1.2	2.8 ± 0.4
1-Butandiazonium-Ion	0 – 1.1	17.6 ± 1.0
1-Hexandiazonium-Ion	0	18.4 ± 1.0
1-Bicyclo[2.2.1]heptandiazonium-Ion (2)	0 – 2.0	6.7 ± 0.2

^{a)} %RN₃[H₂O]/%ROH[N₃⁻]. – ^{b)} 80proz. wäßriges Aceton. – ^{c)} 75proz. wäßriges Dioxan. –^{d)} %RN₃[CH₃OH]/%ROCH₃[LiN₃].

Bei Übergang von secundären zu primären Alkandiazonium-Ionen steigt die Selektivität deutlich an (Tab. 1). Dies widerspricht der Erwartung für einen S_N1-Mechanismus (primäre Kohlenstoffkationen sollten weniger selektiv sein als secundäre) und weist auf eine Beteiligung des Azids an der Stickstoffabspaltung aus 1-Alkandiazonium-Ionen hin⁹⁾. Es sei daran erinnert, daß optisch aktive [1-D₁]Butandiazonium-Ionen sogar in Wasser mit 68% Inversion reagieren^{10,11)}.

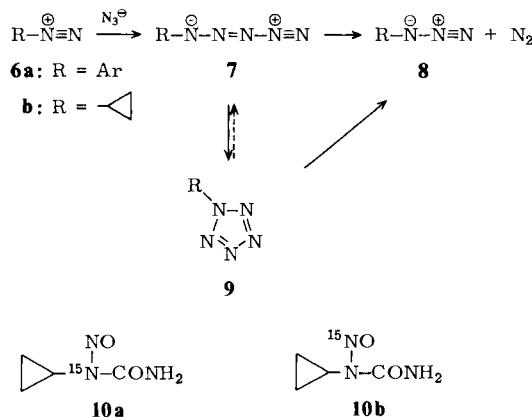
Die Selektivität des Brückenkopf-Diazonium-Ions **2** bzw. des daraus gebildeten Kations **3** ist größer als die der secundären Alkylkationen, aber geringer als die des *tert*-Butylkations. Dies erscheint plausibel für ein tertiäres Kation, das aus Spannungsgründen keine optimale Stabilisierung erreichen kann.

2. Cyclopropandiazonium-Ionen

2.1. Markierungsversuche

Aromatische Diazonium-Ionen kuppeln mit Azid zu einem Arypentazen **7a**, das entweder direkt oder nach Ringschluß zu einem Arypentazol **9a** in Stickstoff und Arylazid **8a** zerfällt^{12,13)}. Bei allen Diazonium-Ionen, die nach diesem Schema reagieren, findet man eine ¹⁵N-Markierung des α-Stickstoffs vollständig in **8** wieder. Eine Markierung des β-Stickstoffs bleibt nur auf dem Reaktionsweg **6** → **7** → **8** vollständig erhalten. Intervention des Pentazols **9** führt zur Verteilung von ¹⁵N auf **8** und N₂ im Verhältnis 1:1. Dabei ist es gleichgültig, ob **9** direkt oder unter Rückspaltung zum Pentazen **7** zerfällt.

Wir erzeugten α- bzw. β-¹⁵N-markierte Cyclopropandiazonium-Ionen (**6b**) durch alkalische Spaltung der Nitrosoharnstoffe **10a** bzw. **10b**¹⁴⁾. Die α-Markierung wurde



durch Hofmann-Abbau von ^{15}N Cyclopropancarbonsäureamid, die β -Markierung durch Nitrosierung mit $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ eingeführt. Aus **10** mit Lithiumazid/Methanol erhaltenes Cyclopropylazid (**8b**) wurde gaschromatographisch abgetrennt und der ^{15}N -Gehalt massenspektrometrisch bestimmt (Tab. 2). Das β -markierte Cyclopropylazid aus **10b** zeigt im IR-Spektrum eine Isotopenverschiebung der antisymmetrischen Azid-Schwingung um 52.5 cm^{-1} ; die quantitative Auswertung der IR-Spektren und die Ergebnisse der Massenspektrometrie stimmen gut überein. Bei α -markiertem Cyclopropylazid aus **10a** beträgt die Isotopenverschiebung nur 7.5 cm^{-1} . Bei Tosylazid wurden 41 cm^{-1} ($\beta\text{-}^{15}\text{N}$) und 19 cm^{-1} ($\alpha\text{-}^{15}\text{N}$) gefunden¹⁵⁾.

Wie Tab. 2 zeigt, fanden wir bei der Umsetzung von **10a** mit Lithiumazid 97% der ¹⁵N-Markierung im Cyclopropylazid wieder. Unter diesen Bedingungen reagieren Cyclopropandiazonium-Ionen ganz überwiegend im Sinne einer Azokupplung; nur

Tab. 2. ^{15}N -Gehalt von Cyclopropylazid (**8b**)

	[LiN ₃] mol/l	[LiOCH ₃] mol/l	% ¹⁵ N ^{a)}
10a → 8b	0.4	0	96.8
	0.8	0	97.2
	2.0	0	96.4
	1.0	0.45	88.6
	1.0	0.89	84.7
10b → 8b	0.3	0	78.1
	1.0	0	77.3
	1.5	0	77.2
	0.3	0.45	72.3
	0.6	0.45	71.7
	1.0	0.45	69.0
	1.4	0.45	71.8
	1.0	0.89	68.2
	1.0	1.6	64.8

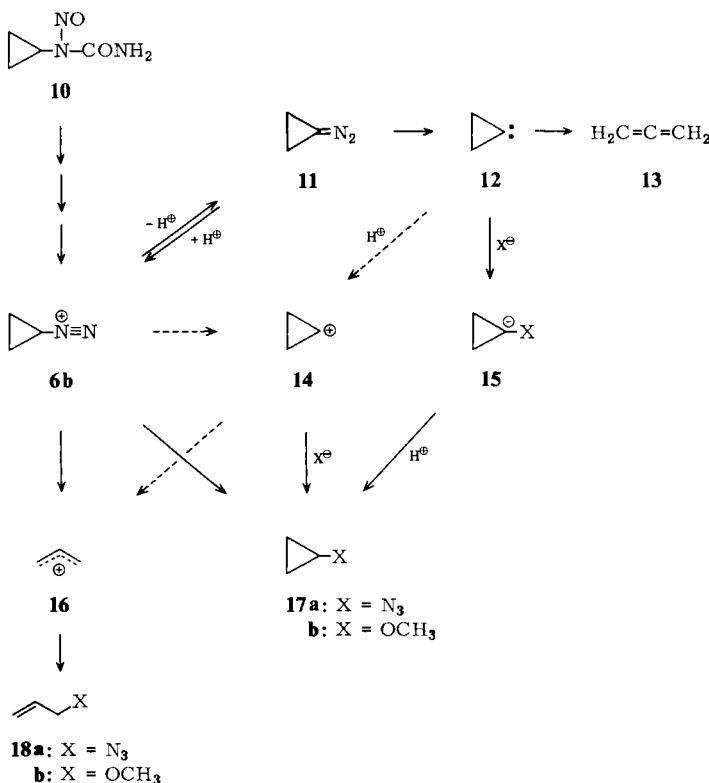
^{a)} Bezogen auf einen ¹⁵N-Gehalt des Ausgangsmaterials von 100% (tatsächlicher ¹⁵N-Gehalt von **10a** 96.2%, von **10b** 95.5%); ermittelt durch Massenspektrometrie (M^+).

3% des Cyclopropylazids entstehen auf einem anderen Reaktionsweg. Ein Vergleich mit den Daten für **10b** ergibt, daß ca. 60% des Cyclopropylpentazens (**7b**) direkt zerfallen und ca. 40% über die Zwischenstufe des Cyclopropylpentazols (**9b**) reagieren. Sehr ähnliche Verhältnisse wurden bei Benzoldiazonium-Ionen (65:35)¹²⁾ und *p*-Ethoxybenzoldiazonium-Ionen (64:36)¹³⁾ beobachtet.

Der ¹⁵N-Gehalt des Cyclopropylazids ist innerhalb der Meßgenauigkeit von der Lithiumazid-Konzentration unabhängig, nimmt jedoch mit zunehmender Lithiummethylat-Konzentration deutlich ab (Tab. 2). Auch die Ausbeute an **8b** geht auf Zusatz von Lithiummethylat stark zurück (s.u.). Die Cyclopropandiazonium-Ionen werden der Kupplungsreaktion durch Deprotonierung zum Diazocyclopropan (**11**) entzogen. Reaktionswege, die zu unmarkiertem Cyclopropylazid führen können, werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

2.2. Produktverhältnisse und Selektivität

Die Spaltung des *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff (10) mit Lithiumazid/Methanol ergibt Cyclopropylazid (**17a**), Cyclopropylmethylether (**17b**), Allylazid (**18a**) und Allylmethylether (**18b**)¹⁴⁾. In Abwesenheit von Lithiummethylat (Lithiumazid wirkt als Base und Nucleophil) erreicht die Ausbeute an **17a** > 80%, die Ausbeute an **17b** liegt unter 1% (Tab. 12, exp. Teil). Die hohe Selektivität, $k_{\text{LiN}_3}/k_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1400$, des



Cyclopropandiazonium-Ions (**6b**) ist eine Folge der Kupplungsreaktion mit Azid (siehe 2.1.). Mit steigender Lithiummethylekt-Konzentration nimmt die Ausbeute an **17a** ab, die Ausbeute an **17b** dagegen zu. Die Entstehungsweise von **17b** hängt eng zusammen mit der Bildung von unmarkiertem Cyclopropylazid aus **10a**, denn in beiden Fällen handelt es sich um eine nucleophile Substitution unter Erhaltung des Dreirings. Folgende Möglichkeiten sind denkbar:

a) Abfangen eines Cyclopropylkations (**14**). Bis heute ist unklar, ob **14** bei der Ringöffnung von **6b** als Zwischenstufe auftritt oder ob die Bildung des Allylkations **16** aus **6b** in einer Synchronreaktion erfolgt. Zur Deutung der Produktverhältnisse müßte man annehmen, daß **14** mit Methylat wesentlich rascher reagiert als mit Methanol – das ist unwahrscheinlich (vgl. Abschnitt 1.).

b) Konkurrierende S_N2 -Reaktionen des Cyclopropandiazonium-Ions (**6b**). Dieser Mechanismus ergibt einen linearen Zusammenhang zwischen $\% ROCH_3[LiN_3]/\% RN_3$ und $[LiOCH_3]$, der tatsächlich gefunden wird (Abb.).

$$\frac{\% ROCH_3[LiN_3]}{\% RN_3} = \frac{k_{CH_3OH}[CH_3OH] + k_{LiOCH_3}[LiOCH_3]}{k_{LIN_3}}$$

Wie in Abschnitt 1. erwähnt wurde, findet man bei Alkandiazonium-Ionen keine derartige Basenabhängigkeit ($k_{CH_3OH} \approx k_{CH_3OL}$), wohl aber bei 2-Butylmesylat (Tab. 1

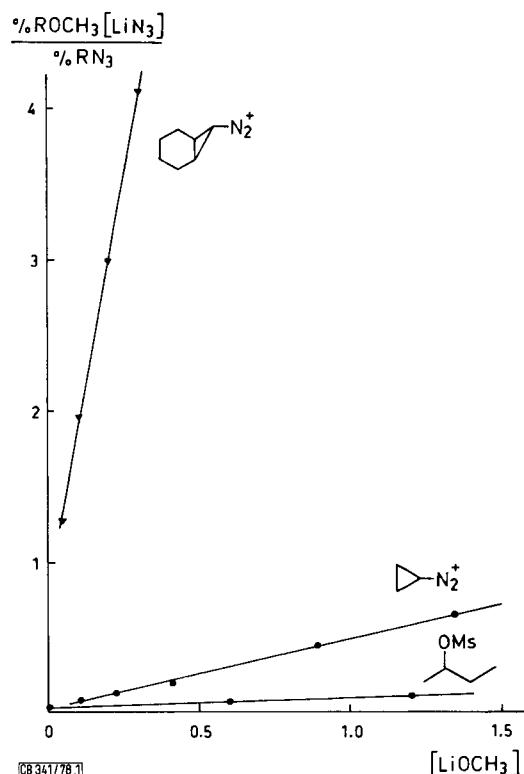
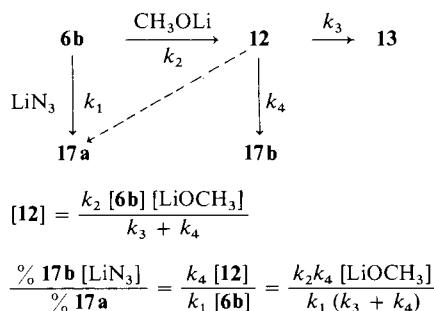


Abb. % ROCH₃[LiN₃]/% RN₃ in Abhängigkeit von [LiOCH₃]

und Abb.). Der Baseneffekt ist jedoch bei Cyclopropandiazonium-Ionen sehr viel stärker ausgeprägt als bei 2-Butylmesylat. Aus der Steigung der Geraden erhält man $k_{\text{LiOCH}_3}/k_{\text{LiN}_3}$, für **6b** = 0.5, für 2-Butylmesylat = 0.04. Bei Gültigkeit des S_N2-Mechanismus müßte **6b** eine besonders hohe Reaktivität gegenüber Methylat aufweisen, die schwer verständlich ist.

c) Cyclopropylazid und Cyclopropylether stammen (überwiegend) aus verschiedenen Zwischenstufen: **17a** aus dem Diazonium-Ion **6b** (Azokupplung), **17b** aus dem Carben **12**, das durch Deprotonierung von **6b** über die Zwischenstufe der Diazoverbindung **11** gebildet wird. Diazocyclopropane sind thermisch nicht stabil; sie zerfallen „spontan“ unter Bildung von Cyclopropylidenen und deren Folgeprodukten¹⁶⁾. Bei **6b** führt die zunehmende Deprotonierung mit steigender Methylat-Konzentration zu abnehmenden Ausbeuten an **17** und **18** bei vermehrter Bildung von Allen¹⁴⁾. Viele Carbene reagieren mit Alkoholen zu Ethern; die möglichen Mechanismen reichen von H–O-Einschiebung bis zur Protonierung des Carbens zu einem Carbokation^{17,18)}. Auch der Carben-Mechanismus führt zu einer linearen Abhängigkeit des Produkt-Quotienten von der Basenkonzentration (vorausgesetzt, daß **12** nicht wesentlich zwischen CH₃OH und CH₃OLi diskriminiert):

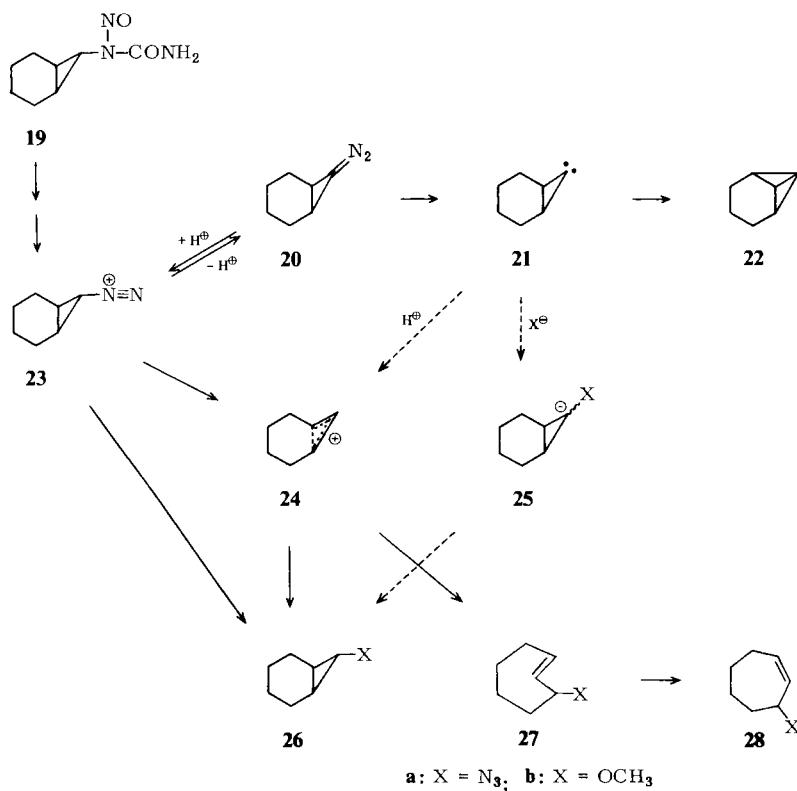


Das Carben **12** könnte auch die Quelle des unmarkierten Cyclopropylazids aus **10a** sein, da dessen Anteil ebenfalls mit steigender Methylat-Konzentration zunimmt (Tab. 2). Die Reaktion von Carbenen mit Anionen ist noch wenig erforscht, doch läßt sich die reversible Addition von Dihalogencarbenen an Halogenid-Ionen¹⁹⁾ als Beispiel anführen. Dem entspricht in unserem Fall der Weg **12** → **15** → **17a**; eine weniger wahrscheinliche Alternative¹⁸⁾ ist **12** → **14** → **17a**. Zusätzliche Argumente für die Bildung von Cyclopropylaziden aus Cyclopropylidenen bringen die folgenden Abschnitte.

3. Bicyclo[4.1.0]heptan-7-diazonium-Ionen

Der Zerfall von Bicyclo[4.1.0]heptan(Norcaran)-7-diazonium-Ionen (**23**) liefert Bicyclo[4.1.0]heptan-Derivate (**26**) und Cyclohepten-Derivate (**28**). Über ihre Bildungsweise wurde bereits berichtet²⁰⁾: *endo*-Norcaran-7-diazonium-Ionen epimerisieren bereits in schwach alkalischer Lösung zu den *exo*-Isomeren **23**, so daß die Zerfallsreaktion nur von letzteren ausgeht. Durch beginnende Disrotation entsteht ein „halbgeöffnetes“ Norcaran-Kation **24**, das durch nucleophilen Angriff an C-7 **26**, durch nucleophilen

Angriff an C-1 oder C-6 dagegen *trans*-Cyclohepten-Derivate **27** ergibt. Letztere isomerisieren zu **28**, wenn sie nicht durch Diene abgefangen werden.



In Gegenwart von Lithiumazid erhält man neben den Ethern **26b** und **28b** auch die Azide **26a** und **28a**. Leider zeigt das Massenspektrum von **26a** weder einen M⁺- noch einen (M⁺ - N₂)-Peak, so daß der ¹⁵N-Gehalt nur durch IR-Spektroskopie ermittelt werden konnte. Aus dem gleichen Grund waren nur Versuche mit β-¹⁵N-Markierung möglich, da nur [β-¹⁵N]-**26a** eine hinreichende Isotopenverschiebung der antisymmetrischen Azid-Schwingung (42 cm^{-1}) aufweist. Der ¹⁵N-Gehalt des Norcaranazids (**26a**) aus markiertem **19** beweist auch für **23** ein erhebliches Ausmaß der Azokupplung mit Azid. Die Daten der Tab. 3 stellen einen unteren Grenzwert dar, da der Pentazol-Anteil unbekannt ist. Bereits mit steigender Lithiumazid-Konzentration nimmt der ¹⁵N-Gehalt von **26a** ab; diese Tendenz verstärkt sich auf Zusatz von Lithiummethylat. Der Einfluß der Base sowohl auf den ¹⁵N-Gehalt als auch auf die Produktverteilung (Tab. 5 und Abb.) ist bei **23** wesentlich stärker ausgeprägt als bei **6b**. Bei höheren Methylat-Konzentrationen entstehen kaum noch Cyclohepten-Derivate (**28**). Dieser Befund ist mit dem oben diskutierten Carben-Mechanismus (2.2.c) gut vereinbar: Im Gegensatz zu Cyclopropyliden (**12**) kann das bicyclische Carben **21** nicht in ein Allen übergehen. Intramolekular kann sich **21** nur durch C – H-Einschiebung zu **22** stabilisieren.

Tab. 3. ^{15}N -Gehalt von **26a** aus $[\beta\text{-}^{15}\text{N}]\text{-19}$ (%)^{a)}

[LiOCH ₃] [LiN ₃]	0 0.25	0 1.0	0 2.0	0 4.0	0.1 2.0	0.2 2.0	0.5 2.0	1.0 2.0	2.0 2.0
65°C		61.6		43.8	28.1			36.5	
25°C	69.1	67.4	65.7	54.1	49.8	41.5	39.9	34.4	26.0
0°C		69.4		60.4	52.5			30.2	
-65°C					58.6			25.8	
[LiOCH ₃] [LiN ₃] [LiClO ₄]	0 1.0 0	0 1.0 0.07	0 1.0 0.33	0 1.0 0.66	1.0 1.0 0	1.0 1.0 0.07	1.0 1.0 0.66	1.0 1.0 1.33	
25°C	67.4	66.1	59.8	51.9	42.0	45.7	43.2	35.0	

^{a)} Bezogen auf einen ^{15}N -Gehalt des Ausgangsmaterials von 100% (tatsächlicher ^{15}N -Gehalt 95%); ermittelt durch IR-Spektroskopie (2094.5 und 2052.5 cm^{-1}).

Tab. 4. Ausbeute (%) an **22** bei der alkalischen Spaltung von **19** in Methanol, 25°C

[LiN ₃]	[LiOCH ₃]				
	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5
0.125	3.0	3.3	3.9	4.2	4.6
0.25	2.7	3.2	3.9	4.1	4.5
0.5	2.2	2.8	3.6	3.9	4.6
1.0	1.7	2.4	3.3	3.7	4.3

Tab. 5. Produktverhältnisse aus der alkalischen Spaltung von **19** in Methanol

[LiOCH ₃] [LiN ₃]	0 0.25	0 1.0	0 2.0	0 4.0	0.05 2.0	0.1 2.0	0.2 2.0	0.5 2.0	1.0 2.0	2.0 2.0
26a/28a	65°C	5.8		3.1		58			30	
	25°C	6.9	5.1	4.2	3.0	19	62	100	122	169
	0°C		37.2		7.1		97			441
26b/28b	65°C	2.6		2.5		30			88	
	25°C	1.7	1.5	1.6	1.8	13	44	97	203	414
	0°C		3.8		2.0		58			337
26a/26b	65°C	1.0		0.7					0.1	
	25°C	0.9	2.2	2.7	4.3	2.4	1.5	1.2	0.5	0.2
	0°C		6.7		7.7					1.3
[LiOCH ₃] [LiN ₃] [LiClO ₄]	0 1.0 0	0 1.0 0.07	0 1.0 0.33	0 1.0 0.66	1.0 1.0 0	1.0 1.0 0.07	1.0 1.0 0.33	1.0 1.0 0.66	1.0 1.0 1.33	
26a/28a	25°C		5.3	1.3	0.7	190	140	75	43	41
26b/28b	25°C	1.6	1.5	1.4	1.4	418	278	140	95	48
26a/26b	25°C	2.3	1.6	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1

sieren²¹⁾. Mit dieser Reaktion konkurriert die Einschiebung in C–H-Bindungen des Lösungsmittels; d. h., **21** steht für intermolekulare Prozesse bereitwilliger zur Verfügung als **12**. Die Bildung von **22** aus **19** beweist das Auftreten des Carbens **21**. Die Ausbeute an **22** (Tab. 4) nimmt mit steigender Lithiummethylyat-Konzentration erwartungsgemäß zu und mit steigender Lithiumazid-Konzentration ab. Dieser Befund ist mit der Abfangreaktion **21** → **25** zumindest vereinbar; problematisch ist allerdings die ausschließliche Bildung von *exo*-**26a** durch Protonierung des Carbanions **25a**.

In schwach alkalischer Lösung (ohne Lithiummethylyat) tritt neben der Kupplungsreaktion mit Azid auch die kationische Zwischenstufe **24** auf. Hierin unterscheidet sich **23** von **6b**, bei dessen Zerfall ein Cyclopropylkation (**14**) bisher nicht eindeutig nachzuweisen war. Die Beteiligung von **24** kommt in einem relativ hohen Anteil von **26b** und einer relativ geringen Selektivität zum Ausdruck ($k_{\text{LiN}_3}/k_{\text{CH}_3\text{OH}} \approx 50$, abhängig von der Azid-Konzentration). Durch Zusatz von Lithiumperchlorat lässt sich die Bildung von **24** fördern und die Kupplungsreaktion unterdrücken, wie der abnehmende ^{15}N -Gehalt von **26a** (Tab. 3) und das abnehmende Verhältnis **26a**/**26b** (Tab. 5) zeigen. Auch die Temperaturabhängigkeit des ^{15}N -Gehalts sowie der Produktverhältnisse ist mit der Vorstellung im Einklang, daß die Kupplungsreaktion **23** → **26a** eine geringere Aktivierungsenergie erfordert als der Zerfall **23** → **24**.

4. Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-diazonium-Ionen

In den vorausgehenden Abschnitten wurde wahrscheinlich gemacht, daß in stark alkalischer Lösung Cyclopropylidene zur Bildung von Cyclopropylaziden beitragen. Alle Hinweise auf eine Beteiligung von Cyclopropylidenen müssen ausbleiben, wenn sich das Carben durch rasche Umlagerung einer intermolekularen Reaktion entzieht. Das Verhalten von Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-diazonium-Ionen (**33**) bietet sich als Test für die Carben-Hypothese an. Aus **33** durch Deprotonierung zur Diazoverbindung **30** und deren Zerfall gebildete Carbene **31** erfahren eine rasche 1,3-Kohlenstoffverschiebung (Skattebøl-Umlagerung)²²⁾, die letztlich zu den Produkten **37** und **38** führt^{23,24)}. Die auf dem Weg **32** → **37** + **38** auftretende Zwischenstufe **34** bildet sich auch durch Doppelbindungsbe teiligung bei der Stickstoffabspaltung aus **33**, so daß **37** in geringerer Menge auch in schwach alkalischer Lösung entsteht²⁴⁾. Das dort dominierende „halbgeöffnete“ Kation **36** verhält sich analog **24**, jedoch bedingt die zusätzliche Doppelbindung eine größere Vielfalt von Produkten (**35**, **39**, **42**, **43**)²⁴⁾. In Gegenwart von Lithiumazid entstehen neben den früher²⁴⁾ identifizierten Ethern die entsprechenden

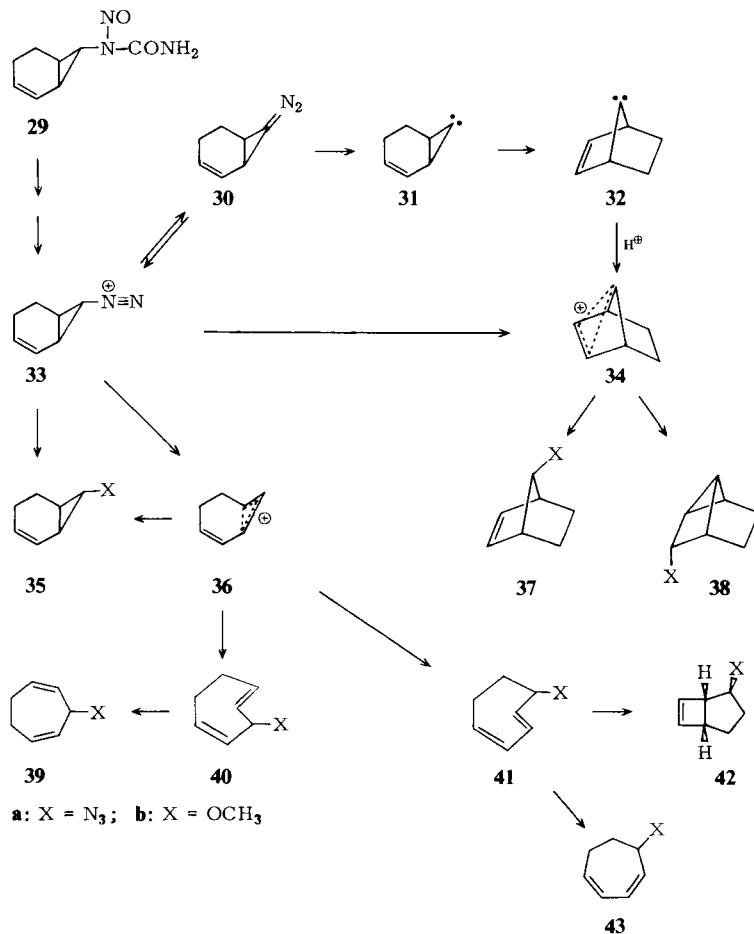
Tab. 6. ^{15}N -Gehalt von **35a** aus $[\beta-^{15}\text{N}]\text{-}29$ (%)^{a)}

$[\text{LiOCH}_3]$	0	0	0	0	0	0.1	0.5	1.0	1.0
$[\text{LiN}_3]$	0.1	0.4	1.0	2.0	4.0	2.0	2.0	2.0	4.0
65°C					72.4			66.7	
25°C	78.4	77.6	76.7	74.1	65.1	73.9	75.0		75.3
–65°C						75.2		79.6	

^{a)} Bezo gen auf einen ^{15}N -Gehalt des Ausgangsmaterials von 100% (tatsächlicher ^{15}N -Gehalt 95%); ermittelt durch IR-Spektroskopie (2095.5 und 2057 cm^{-1}).

Tab. 7. Produktverteilung bei der alkalischen Spaltung von **29** in Methanol, 25°C

[LiOCH ₃] [LiN ₃]	0 0.1	0 0.4	0 1.0	0 2.0	0 4.0	0.1 2.0	0.5 2.0	1.0 4.0
35a	11.7	53.9	67.7	68.9	64.8	63.7	19.0	17.1
35b	62.6	30.7	20.0	16.3	14.1	14.9	6.0	7.8
37a	0.8	2.5	3.4	4.4	6.6	8.6	32.5	36.6
37b	12.6	4.4	2.3	1.5	0.9	5.1	32.5	28.6
38b	0	0	0	0	0	1.1	10.0	9.8
39a	1.2	1.6	0.8	2.1	1.8	1.1	0	0
39b	1.2	0.6	0.1	0	0	0	0	0
42a	0.4	1.5	2.6	2.8	6.8	2.9	0	0.1
42b	7.7	3.5	2.4	1.8	1.4	1.4	0	0
43a	0.1	0.5	0.6	1.1	3.6	1.2	0	0
43b	1.7	0.8	0.1	0	0	0	0	0

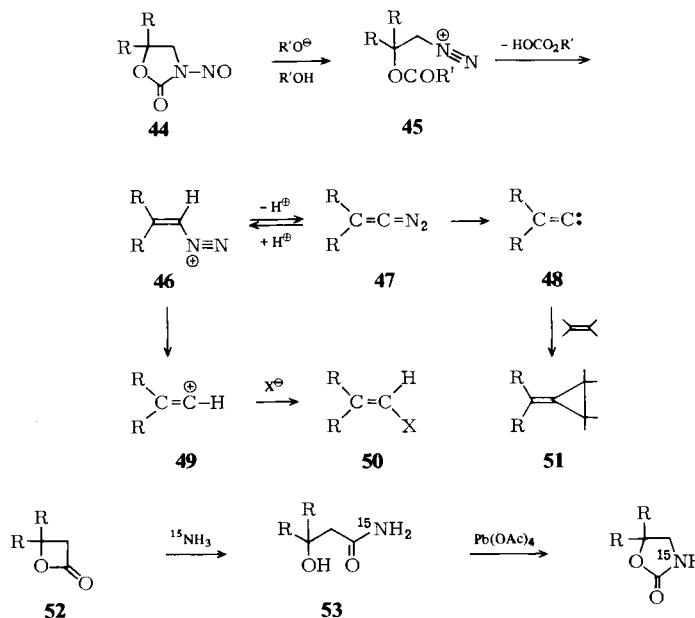


Azide; lediglich **38a** konnte nicht nachgewiesen werden. Der ^{15}N -Gehalt von **35a** aus [$\beta\text{-}^{15}\text{N}$]-**29** bleibt – im Gegensatz zu den oben diskutierten Beispielen – durch Zusatz von Lithiummethylat unverändert (Tab. 6), während die Ausbeute stark abnimmt²⁵⁾. Die Produktverteilung (Tab. 7) zeigt deutlich, daß in stark alkalischer Lösung die Reaktionen des Kations **36** unterdrückt werden und – neben der Kupplung von **33** mit Azid – die Carben-Reaktionen vorherrschen. Wegen der raschen Umlagerung des Carbens entsteht jedoch kein **35a** aus **31**. Der leichte Rückgang der Azokupplung (und die gleichzeitige Abnahme der Selektivität) mit steigender Lithiumazid-Konzentration findet sich bei **33** wie bei **23** und ist einem Salzeffekt (vermehrte Beteiligung von **36** bzw. **24**) zuzuschreiben (vgl. die Versuche mit Lithiumperchlorat-Zusatz in Abschnitt 3.).

5. Alkendiazonium-Ionen

Die Beständigkeit von Diazonium-Ionen nimmt in der Reihenfolge Alkan- < Alken- < Aren- zu. *Reimlinger*²⁶⁾ und *Bott*²⁷⁾ konnten einige Alkendiazoniumsalze in festem Zustand isolieren. Diese Salze sind nur mit Anionen starker Säuren (meist SbCl_6^-) existenzfähig; sie reagieren bereits unterhalb Raumtemperatur spontan mit nucleophilen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohole, Carbonsäuren). Alle diese Alkendiazoniumsalze sind in β -Stellung mit NR_2 , OR oder Halogen substituiert. Versuche, das Ethendiazonium-Ion als Salz zu isolieren, blieben erfolglos^{27c)}.

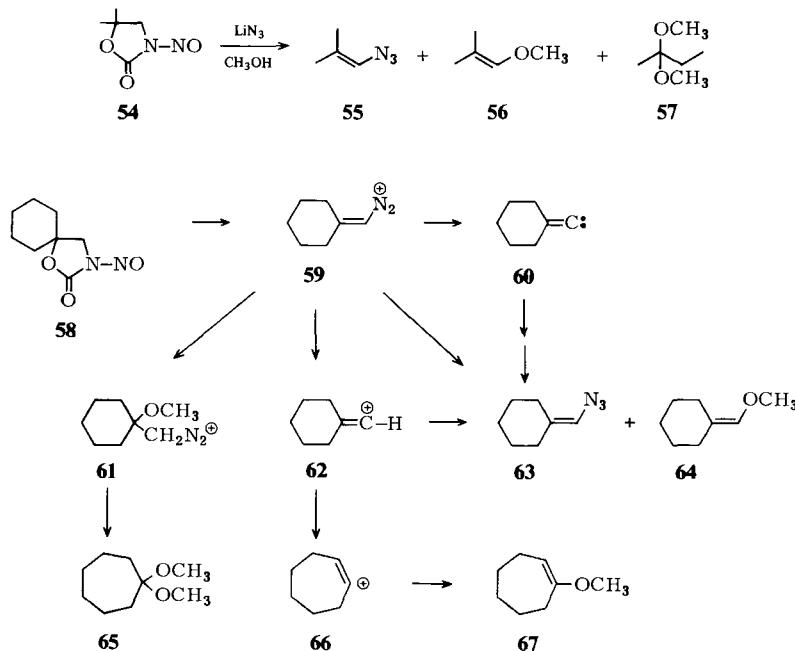
Der Alkalispaltung von Nitrosoamiden eng verwandt ist die Erzeugung von Alkendiazonium-Ionen aus Nitrosooxazolidonen (**44**) nach *Newman*^{28–30)}. Wie *Hassner*³¹⁾ gezeigt hat, verläuft die Eliminierung des Alkylcarbonats aus der Zwischenstufe **45** vor allem dann glatt, wenn C-4 unsubstituiert und C-5 disubstituiert ist. Die Bildung von Vinyllderivaten (**50**, X = OR, I, N_3 , NCS u.a.) in Gegenwart der entsprechenden Nucleophile wurde meist über Vinylkationen (**49**) formuliert²⁹⁾. Andererseits ist das Auftreten von Alkylidencarbenen (**48**) zumindest in aprotischen Lösungsmitteln durch ihre Addition an Alkene zu Alkylidencyclopropanen (**51**) nachgewiesen^{28,32)}.



Die Ähnlichkeit im Verhalten von Cyclopropan- und Alkendiazonium-Ionen veranlaßte uns, die Bildung von Vinylaziden aus Nitrosooxazolidonen näher zu untersuchen³³⁾. ¹⁵N-markierte Oxazolidone, die zur Erzeugung α -¹⁵N-markierter Alkendiazonium-Ionen benötigt wurden, erhielten wir aus β -Lactonen (52) über die β -Hydroxycarbonsäureamide (53).

5.1. 2,2-Dialkyl-1-ethendiazonium-Ionen

Alkendiazonium-Ionen dieses Typs wurden aus den Nitrosooxazolidonen 54 und 58 erzeugt. Wegen ihres qualitativ übereinstimmenden Verhaltens werden sie gemeinsam besprochen. Mit Lithiumazid/Methanol entstanden neben den Vinylaziden 55, 63 und den Vinylethern 56, 64 auch die Acetale 57, 65; 58 ergab auch 1-Methoxy-1-cyclohepten (67). Während die Bildung von 67 auf die Umlagerung des Vinylkations 62 in sein Isomeres 66 zurückgeht, kann 65 nicht auf diesem Weg entstanden sein, da 67 unter den Reaktionsbedingungen kein Methanol addiert. Wahrscheinlich ist eine Methanol-Addition auf der Stufe des Diazonium-Ions 59 (die Doppelbindung ist durch den starken Elektronenakzeptor $-\text{N}_2^+$ polarisiert) zu 61, das dann nach Art einer Demjanov-Umlagerung zu 65 reagiert.



Die Produktverhältnisse (Tab. 13 und 14, exp. Teil) sind unauffällig; das Verhältnis Vinylazid/Vinylether nimmt mit steigender Lithiumazid-Konzentration zu und auf Zusatz von Lithiummethylat ab, jedoch nicht linear. Interessanter ist das Ergebnis der Markierungsversuche (Tab. 8). Der ¹⁵N-Gehalt der Vinylazide beweist, daß sie zum Teil durch eine Kupplungsreaktion der Alkendiazonium-Ionen entstehen. Die geringen

Unterschiede zwischen α - und β - ^{15}N -Markierung zeigen, daß hierbei eine Pentazol-Zwischenstufe keine bedeutende Rolle spielt ($\leq 20\%$). Der ^{15}N -Gehalt der Vinylazide nimmt mit zunehmender Lithiumazid-Konzentration drastisch ab und ist bereits mit 0.25 M Lithiummethylat nahe Null. Ähnliche Effekte wurden auch bei Cyclopropan-diazonium-Ionen beobachtet; sie sind hier jedoch weit stärker ausgeprägt.

Der Rückgang der Azokupplung mit steigender Lithiumazid-Konzentration kann zwei Ursachen haben: a) Zunehmende Deprotonierung des Alkendiazonium-Ions **46** infolge der Basizität des Lithiumazids, d. h. vermehrte Bildung von Diazoverbindung **47** und Carben **48**; b) Erhöhte Polarität des Mediums („Salzeffekt“), d. h. vermehrte Bildung des Vinylkations **49**. Zunehmende Deprotonierung des Diazonium-Ions wurde durch D-Einbau-Versuche in CH_3OD nachgewiesen: der Deuterium-Gehalt der Vinylazide steigt mit zunehmender Lithiumazid-Konzentration an (Tab. 8); in Gegenwart von 0.25 M Lithiummethylat ist der Austausch nahezu vollständig. Aber auch der „Salzeffekt“ ist wirksam: auf Zusatz von Lithiumperchlorat unter sonst konstanten Bedingungen nimmt der ^{15}N -Gehalt der Vinylazide ab.

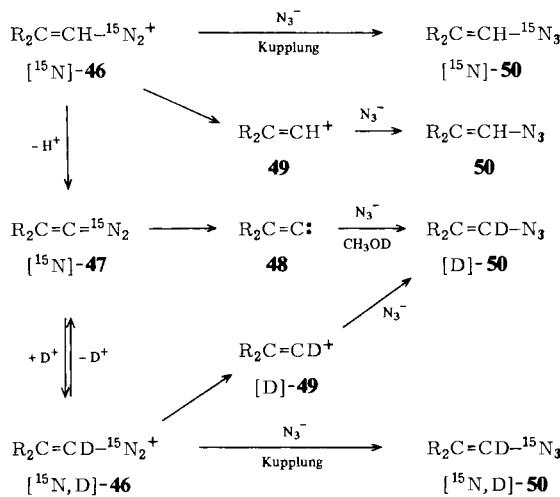
Tab. 8. Markierte Vinylazide aus Nitrosooxazolidonen^{a)}

[LiN ₃]	[LiOCH ₃]	[LiClO ₄]	% ^{15}N in 55 ^{b)}		% ^{15}N in 63 ^{b)}		% D in	
			α -	β -	α -	β -	55	63
0.5	0	0	88.9	82.0	52.4	50.4	48.8	48.8
1.0	0	0	82.2	73.7	43.8	41.3	53.3	57.4
2.0	0	0	71.4	63.0	31.8	30.8	58.4	64.7
3.6	0	0	45.2	42.1	20.2	17.6	55.1	69.8
6.3	0	0	13.8	15.0	7.1	5.7	68.4	81.8
2.0	0.25	0		1.1	0.8		90.8	90.2
1.0	0	0.07		65.6		45.4		
1.0	0	0.66		55.8		36		
1.0	0	1.0				29.6		
1.0	0	2.7		39.4		15		

^{a)} Versuche mit [^{15}N]-**54** und -**58** (α -Markierung) sowie [^{15}NO]-**54** und -**58** (β -Markierung) in CH_3OH , 25°C; D-Einbau-Versuche mit **54** und **58** in CH_3OD .

^{b)} Bezogen auf einen ^{15}N -Gehalt des Ausgangsmaterials von 100% (tatsächlicher ^{15}N -Gehalt bei α -Markierung 96.2%, bei β -Markierung 95%); ermittelt durch Massenspektrometrie.

Weitere Aufschlüsse über die Beteiligung von Alkylidencarbenen **48** an der Bildung der Vinylazide gibt die Umsetzung von ^{15}N -markierten Alkendiazonium-Ionen in CH_3OD („Doppelmarkierungsversuche“, Tab. 9). Alle Produkte, die kein Deuterium enthalten, entstehen aus dem Diazonium-Ion [^{15}N]-**46**. Der hohe Anteil von [^{15}N]-**50** an den undeuterierten Vinylaziden zeigt, daß Azokupplung die vorherrschende Reaktion ist. Nur wenig Vinylazid entsteht über das Vinylkation **49**; dieser Anteil wird jedoch durch Zusatz von Lithiumperchlorat erhöht („Salzeffekt“). Die beträchtliche Menge an doppelt markiertem Vinylazid [$^{15}\text{N}, \text{D}$]-**50** macht deutlich, daß deuterierte Alkendiazonium-Ionen [$^{15}\text{N}, \text{D}$]-**46** über das Gleichgewicht $\text{46} \rightleftharpoons \text{47}$ entstehen. Wäre [$^{15}\text{N}, \text{D}$]-**46** die einzige Quelle von deuteriertem Vinylazid, dann müßte das Verhältnis [$^{15}\text{N}, \text{D}$]-**50**/[D]-**50** dem Verhältnis [^{15}N]-**50**/**50** annähernd entsprechen. Die tatsächlich

Tab. 9. Doppelmarkierungsversuche mit [$3\text{-}^{15}\text{N}$]-Nitrosooxazolidonen in CH_3OD , 1 M LiN₃, 25°C

	55	[^{15}N]-55 ^{a)}	[D]-55 ^{a)}	[$^{15}\text{N}, \text{D}$]-55	56	[D]-56
[$3\text{-}^{15}\text{N}$]-54 + 1 M LiClO ₄	3.2 17.0	42.4 31.6	17.6 23.4	36.8 28.0	5.6 nicht bestimmt	94.4 94.4
63	[^{15}N]-63	[D]-63	[$^{15}\text{N}, \text{D}$]-63	64	[D]-64	
[$3\text{-}^{15}\text{N}$]-58 + 1 M LiClO ₄	2.8 20.1	36.6 14.1	41.1 50.6	19.4 15.2	2.5 19.1	97.5 80.9

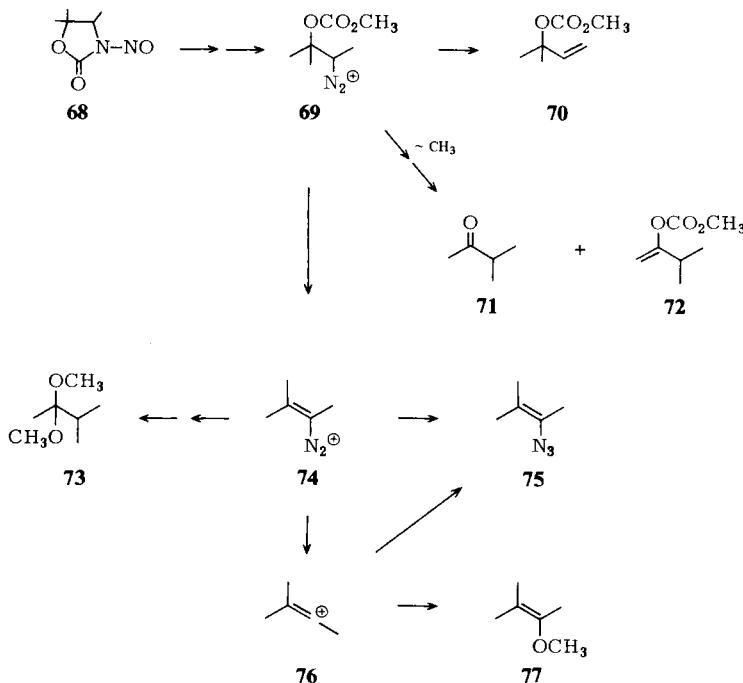
^{a)} Analyse durch hochauflösende Massenspektrometrie: m/e [^{15}N]-55 98.0610, [D]-55 98.0703, [^{15}N]-63 138.0923, [D]-63 138.1016.

gefundene Menge an [D]-50 ist jedoch viel größer, da auch das Carben 48 deuteriertes Vinylazid liefert. Für die möglichen Reaktionswege von 48 zu 50 gilt sinngemäß die Diskussion in den Abschnitten 2. und 3.

5.2. 3-Methyl-2-butendiazonium-Ionen

Eine einfache Möglichkeit, die Bildung von Alkylidencarbenen 48 aus Alkendiazonium-Ionen 46 zu unterdrücken, ist die Einführung einer Alkylgruppe an C-1. Leider verläuft die Spaltung des 4,5,5-Trimethyl-3-nitrosooxazolidons (68)^{34, 34)} wenig einheitlich und ergibt neben den Folgeprodukten 73, 75 und 77 des Alkendiazonium-Ions 74 eine Reihe weiterer Verbindungen (70–72), die sich von der Vorstufe 69 ableiten lassen. In Gegenwart von Lithiumazid erhielten wir maximal 13% 75 und 12% 77. Trotzdem sind die Ergebnisse mit [^{15}NO]-68 aufschlußreich (Tab. 10).

Die größere Stabilität des Vinylkations 76 im Vergleich zu 49 hat eine Abnahme der Kupplungsreaktion des Diazonium-Ions 74 zur Folge (vermehrte Bildung von unmarkiertem Vinylazid über 76). Erhöhung der Lithiumazid-Konzentration und Zusatz von

Tab. 10. ^{15}N -Gehalt von **75** aus $[^{15}\text{NO}]$ -**68**

[LiN ₃]	[LiClO ₄]	[LiOCH ₃]	% $^{15}\text{N}^{\text{a}}$
0.3	0	0	20.1
1.0	0	0	17.2
2.0	0	0	11.8
1.0	0.007	0	18.2
1.0	0.027	0	16.8
1.0	0.066	0	14.7
1.0	0.20	0	10.0
1.0	0.33		ca. 6
1.0	0	0.2	17.5
1.0	0	1.0	20.2
1.0	0	2.0	23.6

^{a)} Bezogen auf einen ^{15}N -Gehalt des Ausgangsmaterials von 100% (tatsächlicher ^{15}N -Gehalt 95%); ermittelt durch IR-Spektroskopie (2100 und 2065 cm^{-1}).

Lithiumperchlorat bewirken auch hier eine Abnahme des ^{15}N -Gehalts von **75** („Salzeffekt“); Lithiummethylest hat keine derartige Wirkung (wir finden sogar einen leichten Anstieg des ^{15}N -Gehalts), da kein Carben gebildet werden kann.

Wie unsere Ergebnisse zeigen, sind an der Bildung organischer Azide aus aliphatischen Diazonium-Ionen mehrere Mechanismen beteiligt, die sich zum Teil überlagern.

Die verschiedenen Reaktionswege lassen sich jedoch durch geeignete Markierung sichtbar machen. Ihr Anteil ändert sich mit der Struktur des organischen Rests und mit den Reaktionsbedingungen in vorhersehbarer Weise.

Wir danken Herrn Dr. D. Müller für zahlreiche Massenspektren und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Geräte: IR-Spektrometer Perkin-Elmer 257 und 325; ^1H -NMR-Spektrometer Varian A60D; Massenspektrometer Varian-MAT CH 5 und 731 (Hochauflösung).

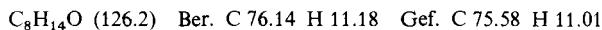
Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium I. Beetz, 8640 Kronach. Auf Elementaranalysen der Azide wurde verzichtet, da bei der versuchten Verbrennung von Cyclopropylazid eine Detonation erfolgte.

Lithiumazid wurde aus wasserfreiem Lithiumchlorid und Natriumazid in Ethanol nach Lit.³⁵⁾ dargestellt und gereinigt. *Lithiumperchlorat* wurde durch Erhitzen im Ölumpenvakuum auf 180 bis 190°C entwässert. Die NMR-Analyse einer 2 M Lösung in CH_3OD ergab maximal 0.3% Wassergehalt. An der Luft wurde in 10 min nur 1% der theoret. Menge (3 mol) H_2O aufgenommen. Das wasserfreie Salz kann daher kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden.

N-(Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl)-N-nitrosocarbamidsäure-ethylester (**1**): 3.0 g (16 mmol) *N*-(Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl)carbamidsäure-ethylester³⁶⁾ in 15 ml Eisessig und 7.5 ml Essigsäure-anhydrid wurden bei 0°C während 1 h mit 1.5 g (22 mmol) festem Natriumnitrit versetzt. Nach weiteren 30 min gab man 40 ml Eiswasser zu und schüttelte rasch zweimal mit je 10 ml Pentan aus. Die Auszüge wurden mit wenig Wasser gewaschen und 1 h über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Pentans im Rotationsverdampfer erhielt man **1** als gelbes, zersetzungsfähiges Öl, das in Methanol aufgenommen wurde. Die Gasentwicklung bei der Umsetzung mit 2 M LiN_3 /0.5 M LiOCH_3 zeigte, daß nur 20% des Urethans nitrosiert worden waren. Die Ausbeute, bezogen auf das Stickstoffvolumen, betrug ca. 20% **4** und 30% **5**.

Die Produkte wurden nach Zugabe der doppelten Menge Wasser und Ausschütteln mit Pentan durch präp. GC abgetrennt (1.75-m-Säule, 10% Trikresylphosphat auf Chromosorb W, 80°C).

1-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan (**5**), Ret.-Zeit 35 min. – IR (Film): 2950, 2865, 2820, 1452, 1320, 1267, 1225, 1195, 1170, 1135, 1100, 1040, 1030, 1010, 985, 960, 925 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): $\delta = 3.2$ s (OCH_3), 1.9–2.1 m (4-H), 1.2–1.9 m (10 H).



1-Azidobicyclo[2.2.1]heptan (**4**), Ret.-Zeit 82 min, identifiziert durch Vergleich der Spektren mit den Angaben in Lit.³⁷⁾.

[β - ^{15}N]-**1** wurde durch Nitrosierung von 6.5 mmol *N*-(Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl)carbamidsäure-ethylester mit 5.4 mmol $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (96% ^{15}N) wie oben dargestellt und jeweils zur Hälfte mit 2.0 M LiN_3 bzw. 2.0 M LiN_3 + 0.5 M LiOCH_3 in Methanol umgesetzt. Aus diesen Ansätzen isoliertes **4** zeigte im Massenspektrum (M^+ , m/e 137) keine ^{15}N -Markierung.

Zur Bestimmung der Produktverhältnisse (Selektivität) wurden jeweils 0.5 mmol **1** in 5 ml methanolischer Lösung von Lithiumazid und Lithiummethylat umgesetzt, nach Zugabe von 10 ml Wasser fünfmal mit je 0.6 ml Pentan ausgeschüttelt und die Auszüge gaschromatographisch analysiert (25-m-Kapillarsäule, belegt mit Carbowax + KOH, 60°C).

Die weiteren Daten in Tab. 1 wurden entsprechend erhalten, Einzelangaben in Lit.⁷⁾. Soweit reine Nitrosoacylamine eingesetzt werden konnten, war die Gesamtausbeute an Azid und Ether 80–90%.

Tab. 11. Produktverhältnisse aus der alkalischen Spaltung von **1** in Methanol, 25°C

[LiN ₃]	[LiOCH ₃]	4/5	4/5 [LiN ₃]
1.0	0	0.24	
2.0	0	0.50	
4.0	0	1.06	0.25
2.0	0.25	0.49	
4.0	0.25	1.13	0.26
2.0	0.5	0.57	
4.0	0.5	1.23	0.30
2.0	1.0	0.49	
4.0	1.0	1.15	0.27
2.0	2.0	0.60	
4.0	2.0	1.04	0.28

*[α-¹⁵N]-N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff (**10a**):* In eine Lösung von 6.8 g (65 mmol) Cyclopropancarbonylchlorid³⁷⁾ in 80 ml Benzol leitete man unter Rühren mit Hilfe eines Stickstoffstroms [¹⁵N]Ammoniak, das aus 4 g einer 20proz. währ. Lösung (ca. 44 mmol) zunächst durch Erwärmen und später durch Zugabe von gepulvertem Kaliumhydroxid ausgetrieben wurde und ein Trockenrohr mit KOH passierte. Die ausgefallene Mischung von Säureamid und Ammoniumchlorid wurde abfiltriert, das Säureamid mit siedendem Essigester extrahiert und das zurückbleibende Ammoniumchlorid erneut mit KOH zur Erzeugung von ¹⁵NH₃ umgesetzt. Nach dreimaliger Wiederholung wurden 1.91 g (50%) [¹⁵N]Cyclopropancarboxamid erhalten, Schmp. 122–125°C (Lit.³⁸⁾ 125°C).

2.26 g (28.4 mmol) Brom wurden unter Eiskühlung zu 5.66 g (142 mmol) Natriumhydroxid in 47 ml Wasser getropft und anschließend 1.91 g (22.2 mmol) [¹⁵N]Cyclopropancarboxamid zugegeben. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde am Rückflußkühler 30 min auf 60°C erwärmt. [¹⁵N]Cyclopropylamin wurde dann mit Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und in 40 ml 2.5 N HCl aufgefangen. Nach dem Eindampfen i. Vak. zur Trockene erhielt man 1.72 g (82%) [¹⁵N]Cyclopropylamin-hydrochlorid, Schmp. 83–86°C (Lit.^{37,38)} 85–86°C).

Dieses Präparat, in 21 ml Wasser gelöst, und 2.73 g (33.6 mmol) Kaliumcyanat in 14 ml Wasser wurden auf pH 8 gebracht und 20 min zum Sieden erhitzt. Das Wasser wurde im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mehrfach mit siedendem Essigester extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Essigester umkristallisiert; Ausb. 1.02 g (55%) *[α-¹⁵N]-Cyclopropylharnstoff*, Schmp. 103–105°C (Lit.¹⁴⁾ 126°C).

500 mg (4.95 mmol) *[α-¹⁵N]-Cyclopropylharnstoff* in 8 ml 2.5 N HCl wurden bei –10 bis –5°C innerhalb von 15 min tropfenweise mit 0.5 g (7.25 mmol) Natriumnitrit in 3 ml Wasser versetzt. Nach weiteren 15 min wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausb. 375 mg (58%) **10a**, Roh-Schmp. 93°C (Lit.¹⁴⁾ 105–106°C).

*[β-¹⁵N]-N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff (**10b**):* 0.80 g (8 mmol) Cyclopropylharnstoff in 15 ml 2.5 N HCl wurden mit 0.35 g (5 mmol) Na¹⁵NO₂ (95.5% ¹⁵N) wie für **10a** beschrieben umgesetzt. Ausb. 439 mg (69%, bezogen auf Na¹⁵NO₂) **10b**, Schmp. 105°C.

*Umsetzungen von **10**, **10a** und **10b**:* Zu 5 ml methanolischer Lösung von Lithiumazid, Lithiummethylat bzw. Lithiumperchlorat wurden 60 mg (0.47 mmol) **10**, **10a** oder **10b** fest zugegeben, 1 h gerührt und wie bei **1** aufgearbeitet. Zur Identifizierung der Produkte vgl. Lit.¹⁴⁾. Analytische GC: 2 m Di-n-decylphthalat auf Chromosorb W + 2.5 m 20% Carbowax auf Chromosorb W, 30 ml/min N₂, 50°C, Retentionszeiten (min): **18b** 5.85, **17b** 6.65, Isopropylazid (Standard) zur

Ausb.-Bestimmung) 10.85, **18a** 14.70, **17a** 17.65. Präparative Abtrennung von **17a**: 3-m Trikresylphosphat, 90 ml/min He, 80°C; **18a** 24.4, **17a** 28.4 min.

Tab. 12. Ausbeuten (GC) und Produktverhältnisse bei der Umsetzung von **10** in Methanol, 25°C

[LiOCH ₃] mol/l	[LiN ₃] mol/l	18b	Ausbeuten (%)			18a 18b	17a 17b
			17b	18a	17a		
0	0.2	8.6	0.76	2.7	78.0	0.32	103
0	0.4	4.89	0.40	3.13	79.6	0.64	200
0	0.8	3.88	0.26	4.15	86.7	1.07	331
0	1.0					1.13	352
0	1.4	2.76	0.19	5.29	85.8	1.92	449
0	1.5					1.82	597
0.11	0.4	0.77	1.94	0.69	12.8	0.90	6.60
0.11	0.8	0.51	1.45	0.80	13.9	1.57	9.59
0.11	1.2	0.59	0.93	1.21	17.2	2.05	18.5
0.11	1.6	0.51	1.18	1.38	17.8	2.71	15.1
0.11	1.9	0.71	0.81	1.71	17.3	2.41	21.4
0.22	0.5	0.94	3.78	0.70	14.4	0.74	3.81
0.22	0.9	0.97	2.34	0.86	17.3	0.89	7.39
0.22	1.2	0.53	1.28	0.81	13.0	1.53	10.2
0.22	1.8	0.65	1.45	1.32	15.9	2.03	11.0
0.41	0.1	3.31	10.6	0.33	2.15	0.10	0.20
0.41	0.2	1.82	4.84	0.44	5.78	0.24	1.19
0.41	0.4	1.24	3.94	0.53	8.07	0.43	2.05
0.41	0.8	1.55	3.27	0.75	11.8	0.48	3.61
0.41	1.6	0.97	1.51	1.07	12.5	1.10	8.28
0.89	0.4	2.11	8.88	0.50	8.28	0.24	0.93
0.89	0.6	1.51	7.31	1.23	9.48	0.81	1.30
0.89	0.8	1.42	7.05	1.34	11.9	0.94	1.69
0.89	1.0	1.85	5.63	2.06	16.1	1.11	2.86
0.89	1.2	1.32	5.80	1.88	15.7	1.42	2.71
1.34	0.4	1.37	6.80	0.53	4.08	0.39	0.60
1.34	0.6	1.43	6.40	0.99	6.50	0.69	1.02
1.34	0.8	1.50	6.58	1.22	7.88	0.81	1.20
1.34	1.2	1.57	6.65	1.99	12.2	1.27	1.83
1.78	0.2					0.42	0.28
1.78	0.4					0.29	0.42
1.78	0.8	1.52	6.88	0.85	5.74	0.56	0.83
1.78	1.2					1.85	1.46

Beispiel für die Auswertung der Massenspektren von **17a**:

m/e	unmarkiert			¹⁵ N-markiert		
	82	83	84	82	83	84
Mittelwerte von 5 Messungen	4.0	202.4	9.9	4.1	119.8	193.8
Isotopenkorrektur ^{a)}	4.0	202.2	1.0	4.1	119.8	188.5
auf 100 normiert	1.9	97.6	0.5	1.3	38.1	60.0
(M - 1)-Korrektur	0	97.6	0.5	0.6	36.9	60.0
(M + 1)-Korrektur	0	97.6	0	0.6	36.9	59.8
% ¹⁵ N					61.8%	
Korrektur auf 100% des Ausgangsmaterials (95.5% ¹⁵ N)					64.8%	

^{a)} 3 · 1.1% (¹³C) + 3 · 0.37% (¹⁵N) = 4.4%.

IR-Spektren (Ausschnitt) von **17a** in CCl₄ (intensivste Bande kursiv):

unmarkiert: 2191, 2108.5, 2081, 2030 cm⁻¹

$\alpha^{15}\text{N}$: 2160, 2101, 2030 cm⁻¹

$\beta^{15}\text{N}$: 2189, 2056, 2085, 2023 cm⁻¹

Umsetzungen von *N*-(Bicyclo[4.1.0]hept-7-exo-yl)-*N*-nitrosoharnstoff (**19**) (Tab. 3–5): 91.6 mg **19**²⁰⁾ in 2.5 ml Methanol wurden zu Lithiumazid/Lithiummethylat in 10 ml Methanol getropft, bis zur Entfärbung gerührt, mit 25 ml Eiswasser verdünnt und fünfmal mit je 2 ml Pentan ausgeschüttelt. GC: 25-m-Kapillarsäule, belegt mit Siliconöl DC 200, 50°C (Vorbehandlung der Säule mit Hexamethyldisilazan und des Injektors mit Ammoniak waren erforderlich, um Zersetzung zu vermeiden). Retentionszeiten: **22**²¹⁾ 4.05, **28b**²⁰⁾ 15.7, **26b**²⁰⁾ 16.7, **28a** 37.1, **26a** 41.2 min. Präp. GC: 1.3-m-Säule mit 25% β,β -Oxydipropionitril auf Kieselgur 60–100, 180 ml He/min, 70°C; **26b** 23.5, **28b** 25.5, **26a** 71.5, **28a** 78.0 min.

7-exo-Azidobicyclo[4.1.0]heptan (**26a**): IR (CCl₄): 3010, 2925, 2850, 2095, 1450, 1420, 1350, 1340, 1250, 1060 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ = 2.5 t (J = 3.5 Hz; 7-H), 2.2–0.7 m (10 H). – MS (70 eV): *m/e* 82 (M⁺ – N₂ – HCN), 67, 54, 41, 39.

3-Azido-1-cyclohepten (**28a**): IR (CCl₄): 3020, 2920, 2840, 2095, 1645, 1440, 1390, 1340, 1305, 1280, 1250, 1225, 1115, 1055, 960, 920, 895, 845, 675 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ = 6.25–5.5 m (1-H, 2-H), 4.3–3.85 m (3-H), 2.5–1.25 m (8 H). – MS (70 eV): *m/e* 109 (M⁺ – N₂), 108, 95, 80, 67, 54, 41.

Ein Vergleichspräparat von **28a** wurde aus 3-Brom-1-cyclohepten³⁹⁾ und Lithiumazid in Diglyme (60°C, 4 h) dargestellt.

[$\beta^{15}\text{N}$]-**19** wurde analog **10b** erhalten, Ausb. 99%, Schmp. 96°C, und umgesetzt. **26a** wurde durch GC abgetrennt und sein ¹⁵N-Gehalt IR-spektroskopisch ermittelt nach

$$\% \ ^{15}\text{N} = 100 \log D_1 / \log D_1 \cdot D_2$$

D_1 = Durchlässigkeit bei 2052.5 cm⁻¹, [$\beta^{15}\text{N}$]-**26a**, D_2 = Durchlässigkeit bei 2094.5 cm⁻¹, **26a**. Hierbei wird vorausgesetzt, daß der Extinktionskoeffizient von **26a** und [$\beta^{15}\text{N}$]-**26a** gleich ist.

Umsetzungen von *N*-(Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-exo-yl)-*N*-nitrosoharnstoff (**29**)²⁴⁾ (Tab. 6, 7): Ausführung und Aufarbeitung wie bei **19**. Die Nitrosierung mit Na¹⁵NO₂ folgte der Vorschrift für **1**. GC: (a) 50-m-Kapillarsäule mit Carbowax + KOH, 90°C, (b) 25-m-Kapillarsäule mit Siliconöl DC 200, 50°C. Die Trennung der Produkte war mit (a) wesentlich besser, doch erfolgte teilweise Zersetzung des Azids **35a**. Die Produktverteilung wurde daher zunächst durch Integration unter den Bedingungen (b) ermittelt, überlappende Peaks wurden unter den Bedingungen (a) in ihre Anteile zerlegt. Retentionszeiten mit (a), in Klammern (b): **27b**⁴⁰⁾ 10.4 (10.0), **42b**⁴¹⁾ 11.6 (11.2), **38b**⁴⁰⁾ 15.2 (14.3), **35b**⁴²⁾ 19.8 (17.0), **37a** 21.9 (20.4), **39a** 24.8 (18.5), **42a** 26.6 (23.4), **43b**²⁴⁾ 26.7 (19.0), **35a** 47.4 (39.1), **39a** (?) 62.3 (40.2), **43a** 68.3 (40.2).

Die Azide **35a**, **37a**, **42a** und **43a** wurden aus einem präparativen Ansatz (1.6 g = 8.8 mmol **29**, 50 ml 8 M LiN₃ in Methanol, 0°C) durch präp. GC isoliert. Mit einer 1.3-m-Säule, 20% Siliconöl DC 200 auf Chromosorb W, 70°C, wurden **37a**, **42a** und **35a** + **43a** isoliert. Die Trennung von **35a** und **43a** gelang auf 1-m-Säulen, 25% β,β -Oxydipropionitril auf Kieselgur 60–100, 70°C.

7-exo-Azidobicyclo[4.1.0]hept-2-en (**35a**): IR (CCl₄): 3030, 2930, 2850, 2095, 1635, 1440, 1410, 1330, 1305, 1280, 1255, 1240, 1050, 890, 870, 860, 695 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ = 6.3–5.3 m (2-H, 3-H), 2.85 t (J = 3 Hz, 7-H), 2.5–1.0 m (6 H). – MS (70 eV): *m/e* 81, 80 (M⁺ – N₂ – HCN),

79, 78, 77, 65, 53, 52, 51, 50, 41, 39, 27. Bei 20 eV traten zusätzlich schwache Peaks bei m/e 107 ($M^+ - N_2$) und 106, jedoch kein M^+ auf.

7-anti-Azidobicyclo[2.2.1]hept-2-en (37a): IR (CCl_4): 3060, 2970, 2940, 2870, 2100, 1330, 1320, 1300, 1260, 1125, 985, 830, 710 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): δ = 6.1 t (J = 2.5 Hz, 2-H und 3-H), 3.4 s, breit (7-H), 2.9 – 2.6 m (1-H und 4-H), 2.05 – 1.6 m (2 H), 1.2 – 0.8 m (2 H). – MS (70 eV): m/e 106 ($M^+ - N_2 - H$), 93, 91, 80, 79.

Ein Vergleichspräparat wurde durch Umsetzung von Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-*anti*-yl-tosylat⁴⁰⁾ (528 mg = 2 mmol) mit 5 ml 8 M LiN_3 in Methanol (24 h Raumtemp.) erhalten. Das Produkt bestand laut GC (wie oben) aus 3.9% **37b**, 0.2% **38b** und 95.8% **37a**; letzteres wurde durch präp. GC (wie oben) abgetrennt.

2-exo-Azidobicyclo[3.2.0]hept-6-en (42a): IR (CCl_4): 3045, 2950, 2865, 2100, 1450, 1440, 1330, 1325, 1305, 1285, 1270, 1240, 1210, 1160, 1140, 1050, 1040, 990, 950, 930, 910, 890, 885, 835 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): δ = 6.02 s, breit (6-H und 7-H), 3.8 d, breit (J = 4 Hz, 2-H), 3.6 – 3.05 m (1-H und 5-H), 2.35 – 1.3 m (4H). Die Zuordnung erfolgte auf Grund der weitgehenden Übereinstimmung des NMR-Spektrums mit dem von **42b**⁴¹⁾.

5-Azido-1,3-cycloheptadien (43a): IR (CCl_4): 3020 (=C – H), 2925, 2100 (N_3), 1610 (C=C) cm^{-1} . – NMR (CCl_4): δ = 6.3 – 5.7 m (4H), 4.35 – 3.9 m (1H), 2.8 – 1.7 m (4H). Die Ähnlichkeit des NMR-Spektrums mit dem von **43b**, insbesondere die chemische Verschiebung und Aufspaltung von 5-H, zeigt, daß **43a** und nicht **39a** vorliegt. Das Fehlen von **39a** bei der präparativen Abtrennung könnte auf eine thermische Umlagerung in das stabilere **43a** zurückgehen⁴³⁾.

[$3\text{-}^{15}N\text{-}5,5\text{-Dimethyl-3-nitroso-2-oxazolidon}$, [$3\text{-}^{15}N\text{-}54$]: 1.6 g (16 mmol) 4,4-Dimethyl-2-octanon (dargestellt aus Aceton und Keten unter Bortrifluorid-Katalyse⁴⁴⁾) wurden mit 1.5 ml einer 20 proz. $^{15}NH_3$ -Lösung in Wasser (96.2% ^{15}N) 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Wassers i. Vak. erhielt man 1.41 g (90%) [$^{15}N\text{-}3$ -Hydroxy-3-methylbutansäureamid, Schmp. 87 – 90°C (aus Essigester) (Lit.⁴⁴⁾ 92 – 94°C).

Das Säureamid wurde in 60 ml Pyridin mit 6.4 g Bleitetraacetat 1 h bei Raumtemp. gerührt. Man gab 6 Tropfen Ethylenglycol zu, um das überschüssige Bleitetraacetat zu reduzieren. Nach Entfernen des Pyridins im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand dreimal mit je 50 ml Methylchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt (zuletzt 30 min bei 0.01 Torr). Der Rückstand wurde viermal mit je 15 ml siedendem Benzol/Cyclohexan (1:2) extrahiert. Nach erneutem Entfernen der Lösungsmittel erhielt man 1.11 g (64%) [3- ^{15}N]-5,5-Dimethyl-2-oxazolidon, Schmp. 71 – 76°C (Lit.³²⁾ 77 – 79°C).

Zu 0.7 g (6.1 mmol) des Oxazolidons in 4 ml 3 n HCl wurden bei 0°C innerhalb von 10 min 0.51 g (7.4 mmol) Natriumnitrit in 3 ml Wasser getropft. Nach weiteren 10 min Rühren wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausb. 716 mg (82%), Schmp. 88 – 90°C (Lit.³²⁾ 88.5 – 89.5°C).

Analog erhielt man aus 0.85 g (7.4 mmol) 5,5-Dimethyl-2-oxazolidon und 0.30 g (4.3 mmol) Na $^{15}NO_2$ (95% ^{15}N) 0.54 g (87%, bezogen auf Na $^{15}NO_2$) [$^{15}NO\text{-}5,5\text{-Dimethyl-3-nitroso-2-oxazolidon}$.

*Umsetzungen von **54**, [$3\text{-}^{15}N\text{-}54$ und $^{15}NO\text{-}54$] und $^{15}NO\text{-}54$:* Ausführung und Aufarbeitung wie bei 1 bzw. 10. GC: 2-m-Säule mit 20% Di-n-decylphthalat, 50°C. Retentionszeiten (min): **56** 6.12, Benzol (Standard zur Ausbeute-Bestimmung) 10.02, **57** 16.70, **55** 20.35 (Tab. 13).

1-Azido-2-methyl-1-propen (55): IR (Film): 2960, 2930, 2910, 2285, 2100, 1660, 1445, 1375, 1335, 1290, 1260, 1072, 803 cm^{-1} . [$\alpha\text{-}^{15}N\text{-}55$] zeigte die Azid-Schwingung bei 2105 cm^{-1} , [$\beta\text{-}^{15}N\text{-}55$] bei 2061 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): δ = 6.0 s (1-H), 1.8 s (2 CH_3). – MS (70 eV): m/e 97 (M^+), 69, 42, 41, 49.

Tab. 13. Ausbeuten (GC) und Produktverhältnisse bei der Umsetzung von **54** in Methanol, 25 °C

[LiN ₃]	[LiOCH ₃]	[LiClO ₄]	Gesamt-ausb. (%)	55	56	57	55/56
0.2	0	0		26.2	72.7	0.8	0.36
0.6	0	0		40.8	59.0	1.9	0.69
0.8	0	0		42.8	54.8	2.4	0.78
1.0	0	0	65.5	48.9	46.5	4.6	1.05
1.5	0	0	54.3	50.7	47.6	3.7	1.07
2.0	0	0		59.6	36.0	4.4	1.66
6.3	0	0	67.5	76.1	14.8	9.1	5.14
1.0	0.25	0		18.9	81.1	—	0.23
1.5	0.25	0	51.9	21.2	78.8	—	0.27
2.0	0.25	0	86.4	26.0	74.0	—	0.35
0.6	0.5	0		11.0	89.0	—	0.12
1.0	0.5	0		20.6	79.4	—	0.26
1.2	0.5	0		26.3	73.7	—	0.36
1.4	0.5	0		30.4	69.6	—	0.44
1.0	0	0.07	66.7	51.0	46.2	2.8	1.10
1.0	0	0.67	36.8	35.9	56.0	8.1	0.64
1.0	0	1.0	45.2	47.6	46.7	5.7	1.02
1.0	0	2.7	11.9	44.5	36.1	19.3	1.23

1-Methoxy-2-methyl-1-propen (56)⁴⁵⁾: IR (CCl₄): 2960, 2930, 2880, 2855, 2830, 1690, 1450, 1375, 1240, 1210, 1140, 1052, 985 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): δ = 5.78 s (1-H), 3.66 s (OCH₃), 1.72 s (2 CH₃).

2,2-Dimethoxybutan (57)⁴⁶⁾: IR (Film): 2980, 2945, 2885, 2830, 1460, 1380, 1340, 1295, 1250, 1185, 1125, 1130, 1090, 1060, 1040, 860 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): δ = 3.32 s (2 OCH₃), 1.78 q (J = 7 Hz, 3-H), 1.38 s (1-H), 1.08 t (J = 7 Hz, 4-H).

Der ¹⁵N-Gehalt von **55** aus [¹⁵NO]-**54** wurde massenspektrometrisch (*m/e* 97, M⁺) und in einigen Fällen auch IR-spektroskopisch nach den Angaben für **26a** ermittelt. Die Übereinstimmung war befriedigend: MS (IR): 63.9 (67.9), 65.6 (60.6), 55.8 (56.7), 39.4 (39.9) %.

[³⁻¹⁵N]-5,5-Pentamethylen-3-nitroso-2-oxazolidon, [³⁻¹⁵N]-**58**: Durch eine Lösung von 50 ml Cyclohexanon und 0.5 ml Bortrifluoridetherat in 100 ml wasserfreiem Ether wurde bei -10 bis 0°C 6 h ein mäßiger Keten-Strom geleitet (Keten-Generator der Fa. Fischer, 5309 Meckenheim). Die Lösung wurde dann mit 3proz. Na₂CO₃-Lösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethers i. Vak. zeigte das Rohprodukt eine starke IR-Bande bei 1818 cm⁻¹ (β-Lacton) und eine mäßig starke bei 1710 cm⁻¹ (Cyclohexanon).

7 g des rohen β-Lactons wurden mit 3.6 ml einer 20proz. ¹⁵NH₃-Lösung in Wasser 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen i. Vak. blieb ein fester Rückstand von rohem [¹⁵N]-(1-Hydroxycyclohexyl)acetamid, Schmp. 112–117°C, Ausb. ca. 60%.

2 g (12.6 mmol) des rohen Säureamids wurden analog Lit.⁴⁷⁾ in 60 ml trockenem Pyridin mit 6.4 g Bleitetraacetat umgesetzt, wie für **54** beschrieben. Ausb. 1.33 g (68%) [³⁻¹⁵N]-5,5-Pentamethylen-2-oxazolidon, Schmp. 95–100°C (Lit.³²⁾ 101–102°C).

Nitrosierung nach den Angaben für **54** ergab [³⁻¹⁵N]-**58** mit 86% Ausb., Schmp. 80–82°C (Lit.³²⁾ 82–83°C). Analog erfolgte die Nitrosierung von 5,5-Pentamethylen-2-oxazolidon mit Na¹⁵NO₂ zu [¹⁵NO]-**58**.

Umsetzungen von 58, [³⁻¹⁵N]-58 und [¹⁵NO]-58: Ausführung und Aufarbeitung wie bei **1** bzw. **10**. GC: 25-m-Kapillarsäule, belegt mit Carbowax + KOH, 65°C. Retentionszeiten (min): **64**²⁸⁾ 9.0, **67**⁴⁸⁾ 9.7, **65**⁴⁹⁾ 23.9, **63**³⁰⁾ 25.9. Präp. GC: 1.75-m-Säule mit 20% Trikresylphosphat auf

Chromosorb W, 80°C; Retentionszeiten (min): **64** 32, **67** 37, **63** 90, **65** 100. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte durch Vergleich der Spektren mit authent. Proben oder Literaturangaben.

Tab. 14. Ausbeuten (GC) und Produktverhältnisse bei der Umsetzung von **58** in Methanol, 25°C

[LiN ₃]	[LiOCH ₃]	[LiClO ₄]	Gesamt-ausb. (%)	63	64	65	67	63/64
0.5	0	0	63.7	26.7	58.2	14.3	0.8	0.46
1.0	0	0	70.7	38.2	48.4	11.6	1.8	0.79
2.0	0	0	63.4	55.2	32.5	8.7	3.6	1.70
3.6	0	0	70.4	69.6	17.2	7.5	5.7	4.05
5.9	0	0	87.0	77.0	9.2	9.2	4.6	8.37
0.5	0.25	0		7.2	91.2	—	1.6	0.08
0.75	0.25	0		12.4	85.6	—	2.1	0.14
1.0	0.25	0		16.5	79.6	0.4	3.4	0.21
2.0	0.25	0		28.7	58.0	4.7	7.4	0.49
0.5	0.5	0		7.2	91.8	0.3	0.7	0.08
0.75	0.5	0		12.3	84.5	0.4	2.8	0.15
1.5	0.5	0		23.7	70.3	0.7	5.3	0.34
2.8	0.5	0		40.2	47.5	0.6	11.7	0.85
1.8	0	0.07	60.4	36.1	52.8	11.1	—	0.68
1.0	0	0.67	47.4	38.0	40.5	21.5	—	0.94
1.0	0	1.0	36.0	25.0	47.2	25.0	2.8	0.53
1.0	0	2.6	10.6	37.7	38.7	23.6	—	0.98

*Umsetzungen von 4,5,5-Trimethyl-3-nitrosooxazolidon (**68**)³⁰:* Ausführung und Aufarbeitung wie bei **1** bzw. **10**. GC: 25-m-Kapillarsäule, belegt mit Carbowax + KOH, 70°C. Retentionszeiten (min): **77**⁵⁰ 6.3, **71** 6.9, **73**⁵⁰ 8.1, **75**⁵¹ 13.6, X 19.6, Y 25.8, **70** 27.8, **72** 31.8. Präp. GC: 6-m-Säule, 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb W, 70°C, Reihenfolge der Produkte wie oben.

Tab. 15. Ausbeuten (GC) bei der Umsetzung von **68** in Methanol (%)

[LiN ₃]	[LiOCH ₃]	[LiClO ₄]	70	71	72	73	75	77
1.0	0	0	11.5	1.1	1.3	10.8	3.4	11.0
2.0	0	0	10.9	1.1	1.5	5.7	6.4	8.4
4.0	0	0	6.7	1.5	3.4	7.3	13.0	5.2
1.0	0.2	0	8.3	2.8	—	58.1	2.2	7.3
1.0	1.0	0	1.6	3.4	—	66.5	6.7	3.2
1.0	1.8	0	0.8	4.5	—	57.3	0.2	2.6
2.5	0.3	0	10.6	6.2	—	22.7	3.6	5.6
2.5	0.6	0	7.4	7.1	—	27.2	2.5	4.8
1.0	0	0.007	14.5	0.8	1.4	14.3	5.8	12.3
1.0	0	0.027	15.8	0.9	1.4	14.4	4.3	12.2
1.0	0	0.067	15.6	1.1	1.4	14.2	3.9	12.0
1.0	0	0.20	14.8	1.2	1.7	14.5	2.8	12.1
1.0	0	2.0	2.3	4.8	—	13.4	0.4	1.4

*3-Methyl-2-butanon (**71**), 2,2-Dimethoxy-3-methylbutan (**73**)⁵⁰, 2-Azido-3-methyl-2-butene (**75**)⁵¹ und 2-Methoxy-3-methyl-2-butene (**77**)⁵⁰ wurden durch Vergleich ihrer Spektren mit authent. Proben oder Literaturangaben identifiziert. Die Verbindungen X und Y sind nach ihren IR-Spektren ebenfalls Azide:*

X(2-Azido-2-methoxy-3-methylbutan ?): IR (CCl_4): 2960, 2890, 2110, 1380, 1280, 1250, 1145, 1080, 910, 855, 695 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): $\delta = 0.8\text{--}1.1$ m (2 CH_3 , diastereotop), 1.25 s (1-H), 1.9 m (3-H), 3.3 s (OCH_3).

Y(2,2-Diazido-3-methylbutan ?), im Gemisch mit **70** untersucht: IR (CCl_4): 2103, 2122 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): $\delta = 1.0$ d ($J = 7$ Hz, 2 CH_3), 1.45 s (1 CH_3), für 3-H erwartetes Septett nicht eindeutig nachgewiesen.

(*1,1-Dimethylallyl*)-methyl-carbonat (**70**): IR (CCl_4): 2985, 2960, 1745, 1440, 1380, 1365, 1280, 1235, 1170, 1130, 1100, 950, 930, 865 cm^{-1} . – NMR (CDCl_3): $\delta = 1.55$ s (2 CH_3), 3.70 s (OCH_3), 4.97–5.40 m (3-H) ($J_{\text{trans}} = 17$ Hz, $J_{\text{cis}} = 11$ Hz, $J_{\text{gem}} = 1.5$ Hz), 6.10 dd ($J = 17$ und 11 Hz, 2-H). *Newman*³⁰ erhielt den entsprechenden 2-Methoxyethylester durch Umsetzung von **68** in 2-Methoxyethanol und gibt für den Buten-Teil übereinstimmende NMR-Daten an.

Methyl-(2-methyl-1-methylenpropyl)-carbonat (**72**): IR (Film): 2970, 1760, 1660, 1440, 1270, 1225, 1195, 1153, 1080, 950, 897, 788, 765 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): $\delta = 1.1$ d ($J = 7$ Hz, 2 CH_3), 2.4 sept ($J = 7$ Hz, 2-H), 3.75 s (OCH_3), 4.65 und 4.75 m ($\text{H}_2\text{C}=$).

[^{15}NO]-**68** wurde nach den Angaben für **54** dargestellt und umgesetzt. Hieraus durch präp. GC isoliertes **75** zeigte antisymm. Azid-Schwingungen bei 2100 cm^{-1} (unmarkiert) und 2065 cm^{-1} (β - ^{15}N). Der ^{15}N -Gehalt wurde IR-spektroskopisch ermittelt (Tab. 10), wie für **26a** beschrieben.

Literatur

- ¹⁾ 32. Mitteil.: *W. Kirmse* und *U. Richarz*, Chem. Ber. **111**, 1895 (1978).
- ²⁾ *W. Kirmse*, *W. J. Baron* und *U. Seipp*, Angew. Chem. **85**, 994 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 924 (1973).
- ³⁾ Zur Bildung von Diazonium-Ionen durch alkalische Spaltung von Nitrosoacylaminen vgl. *W. Kirmse*, Angew. Chem. **88**, 273 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 251 (1976), und dort zitierte Lit.
- ⁴⁾ *R. A. Sneed* und *J. W. Larsen*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2593 (1966); **91**, 362 (1969); *R. A. Sneed*, Acc. Chem. Res. **6**, 46 (1973).
- ⁵⁾ *J. M. Harris*, *D. J. Raber*, *R. E. Hall* und *P. v. R. Schleyer*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5729 (1970); **93**, 4821 (1971).
- ⁶⁾ *A. Pross*, *H. Aronovitch* und *R. Koren*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1978**, 197.
- ⁷⁾ Mitbearbeitet von *B. Wermecke*, Diplomarbeit, Univ. Bochum 1975.
- ⁸⁾ *R. A. Sneed*, *J. V. Carter* und *P. S. Kay*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2594 (1966).
- ⁹⁾ Zu ähnlichen Ergebnissen kommen *J. Sauer* und Mitarb. bei der Untersuchung von $k_{\text{Cl}-}/k_{\text{H}_2\text{O}}$ und $k_{\text{Br}-}/k_{\text{H}_2\text{O}}$ aliphatischer Diazonium-Ionen; vgl. *R. Singer*, Dissertation, Univ. München 1968. Die Konkurrenzkonstanten sind bei Desaminierung von 2-Octylamin infolge von Micellbildung stark konzentrationsabhängig und fallen unterhalb der CMC sprunghaft ab; unveröffentlichte Versuche *E. Eibler*, Univ. Regensburg.
- ¹⁰⁾ *A. Streitwieser* und *W. D. Schaeffer*, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2888 (1957).
- ¹¹⁾ Die Stereochemie der Reaktion mit Azid kann leider nicht untersucht werden, da die notwendig alkalischen Reaktionsbedingungen zu H/D-Austausch und Racemisierung führen.
- ¹²⁾ *R. Huisgen* und *I. Ugi*, Angew. Chem. **68**, 705 (1956).
- ¹³⁾ *I. Ugi*, *R. Huisgen*, *K. Clusius* und *M. Vecchi*, Angew. Chem. **68**, 753 (1956).
- ¹⁴⁾ Zur alkalischen Spaltung von *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff vgl. *W. Kirmse* und *H. Schütte*, Chem. Ber. **101**, 1674 (1968).
- ¹⁵⁾ *H. Bock* und *M. Schnoeller*, Chem. Ber. **102**, 38 (1969).
- ¹⁶⁾ Zusammenfassungen: ^{16a)} *W. M. Jones* und *U. H. Brinker* in *Pericyclic Reactions* (Herausg. *A. P. Marchand* und *R. E. Lehr*), Vol. I, S. 169, Academic Press, New York 1977. – ^{16b)} *W. Kirmse*, Carbene Chemistry, S. 463, 2nd Ed., Academic Press, New York 1971.
- ¹⁷⁾ Lit.^{16b)}, S. 423.
- ¹⁸⁾ Der Weg **12** → **14** → **17b** erscheint zunächst wenig wahrscheinlich. Einige theoretische Berechnungen ergeben aber, daß die Ringöffnung „freier“ Cyclopropylkationen eine Aktivierungsenergie erfordert, während die Ringöffnung von Cyclopropanderivaten wie **6b** nicht über **14** verläuft; vgl. hierzu *W. Kirmse* und *U. Richarz*, Chem. Ber. **111**, 1883 (1978), und dort zit. Lit.

- ¹⁹⁾ J. Hine und A. M. Dowell jr., J. Am. Chem. Soc. **76**, 2688 (1954).
- ²⁰⁾ W. Kirmse und H. Jendralla, Chem. Ber. **111**, 1857 (1978).
- ²¹⁾ W. R. Moore, H. R. Ward und R. F. Merritt, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2019 (1961); E. T. Marquis und P. D. Gardner, Chem. Commun. **1966**, 726.
- ²²⁾ Übersicht: Lit.^{16a)}, S. 159.
- ²³⁾ K. H. Holm und L. Skattebøl, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5480 (1977).
- ²⁴⁾ W. Kirmse und H. Jendralla, Chem. Ber. **111**, 1873 (1978).
- ²⁵⁾ Auch die Temperaturabhängigkeit des ¹⁵N-Gehalts bleibt hier durch 1.0 M Lithiummethyldat unverändert, während sie sich bei 23 umkehrt.
- ²⁶⁾ H. Reimlinger, A. v. Overstraeten und H. G. Viehe, Chem. Ber. **94**, 1036 (1961); H. Reimlinger, Angew. Chem. **75**, 788 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 482 (1963).
- ²⁷⁾ ^{27a)} K. Bott, Angew. Chem. **76**, 992 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 804 (1964). – ^{27b)} K. Bott, Tetrahedron **22**, 1251 (1966). – ^{27c)} K. Bott, Chem. Ber. **108**, 402 (1975).
- ²⁸⁾ M. S. Newman und A. O. M. Okorodudu, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4189 (1968); J. Org. Chem. **34**, 1220 (1969).
- ²⁹⁾ M. S. Newman und C. D. Beard, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5677 (1969); **92**, 4309 (1970).
- ³⁰⁾ M. S. Newman und W. C. Liang, J. Org. Chem. **38**, 2438 (1973).
- ³¹⁾ A. Hassner und R. H. Reuss, J. Org. Chem. **39**, 553 (1974).
- ³²⁾ M. S. Newman und T. B. Patrick, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6461 (1969); **92**, 4312 (1970); T. B. Patrick, E. C. Haynie und W. J. Probst, J. Org. Chem. **37**, 1553 (1972).
- ³³⁾ Vorläufige Mitteilung: W. Kirmse und O. Schnurr, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3539 (1977).
- ³⁴⁾ M. S. Newman und V. Lee, J. Org. Chem. **38**, 2435 (1973).
- ³⁵⁾ W. Hoth und G. Pyl, Angew. Chem. **42**, 888 (1929).
- ³⁶⁾ E. H. White, R. H. McGirk, C. A. Aufdermarsh jr., H. P. Tiwari und M. J. Todd, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8107 (1973).
- ³⁷⁾ P. Lipp, J. Buchkremer und H. Sceles, Liebigs Ann. Chem. **499**, 1 (1932), dort S. 13.
- ³⁸⁾ M. J. Schlatter, J. Am. Chem. Soc. **63**, 1733 (1941).
- ³⁹⁾ E. Pesch und S. L. Friess, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5756 (1950); E. A. Braude und E. A. Evans, J. Chem. Soc. **1954**, 607.
- ⁴⁰⁾ A. Diaz, M. Brookhart und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3133 (1966).
- ⁴¹⁾ J. Alberti, R. Siegfried und W. Kirmse, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1605.
- ⁴²⁾ U. Schöllkopf und J. Paust, Chem. Ber. **98**, 2221 (1965).
- ⁴³⁾ A. Gagneux, S. Winstein und W. G. Young, J. Am. Chem. Soc. **82**, 5956 (1960).
- ⁴⁴⁾ T. L. Gresham, J. F. Jansen, F. W. Shaver und W. L. Bears, J. Am. Chem. Soc. **76**, 486 (1954).
- ⁴⁵⁾ H. Böhme und H. Bentler, Chem. Ber. **89**, 1468 (1956).
- ⁴⁶⁾ N. B. Lorette, W. L. Howard und J. H. Brown jr., J. Org. Chem. **24**, 1731 (1959).
- ⁴⁷⁾ S. S. Simons jr., J. Org. Chem. **38**, 414 (1973).
- ⁴⁸⁾ R. A. Wohl, Synthesis **1974**, 38.
- ⁴⁹⁾ W. W. Zajac jr. und K. J. Byrne, J. Org. Chem. **35**, 3375 (1970).
- ⁵⁰⁾ E. Taskinen, J. Chem. Thermodyn. **5**, 783 (1973).
- ⁵¹⁾ R. Hüttel und A. Authaler, Chem. Ber. **96**, 2879 (1963).