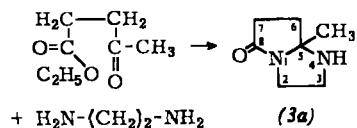


n	m	(3) R'	R	Kp (°C/Torr) Fp (°C)
2	3	H	CH <sub>3</sub>	128/0,3 [d]
2	3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	64—65
2	3	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	82—83
2	3	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	133
2	2	H	CH <sub>3</sub>	108—109/0,4
2	2	H	CH <sub>3</sub> [a]	90—92/0,3
2	2	H	CH <sub>3</sub> [b]	90—92/0,3
2	2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	64—64,5
2	2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	165—170/0,3
2	2	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>3</sub>	178—180/0,3
2	4	H	CH <sub>3</sub> [c]	118—119
3	2	H	CH <sub>3</sub>	79—80

[a] Außerdem  $\text{CH}_3$  an C-2. [b] Außerdem  $\text{CH}_3$  an C-3.  
 [c] NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (TMS als interner Standard):  $\tau = 6,03$  ( $\text{H}_{\text{eq}}$  an C-2), 7,36 ( $\text{H}_{\text{ax}}$  an C-2), 8,1–8,8 (4H an C-3 und C-4), 7,45 ( $\text{H}_{\text{eq}}$  an C-5), 7,07 ( $\text{H}_{\text{ax}}$  an C-5), 8,05 (2H an C-8), 7,61 (2H an C-9), 8,7 ( $\text{CH}_3$ ); GRAT: Varian AL 100 u. 220. IR-Spektrum in KBr: breit bei  $1650 \text{ cm}^{-1}$  (Lactam). [d] Fp des Hydrochlorids = 178–179 °C.

Verbindungen (2)<sup>[1]</sup> und (4)<sup>[2]</sup> sind bereits bekannt. Die vermutete Säurestabilität konnte jetzt auch bei den nunmehr gut zugänglichen Verbindungen (3) beobachtet werden.

Zur Synthese von (3) setzt man eine  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Ketosäure oder deren Ester in einem inerten Lösungsmittel mit einem 1,2-, 1,3- oder 1,4-Alkylendiamin bei 100–150 °C um, z.B.:



**5-Methyl-1,4-diazabicyclo[3.3.0]octan-8-on (3a):**

100 g Lävulinsäure-äthylester werden mit 150 g Äthylendiamin und 200 ml Äthanol 8 Std. auf 130–140 °C erhitzt. Durch Eindampfen und Destillieren im Vakuum können 83,5 g (3a) vom  $K_p = 108\text{--}109 \text{ }^\circ\text{C}/0,4 \text{ Torr}$  isoliert werden. Die Struktur ist durch folgende spektroskopische Befunde gesichert: NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  (TMS als interner Standard):  $\tau = 6,43$  (H an C-2), 7,07 ( $H'$  an C-2), 6,81 (H an C-3), 6,77 ( $H'$  an C-3), 7,83 (H an C-6), 7,97 ( $H'$  an C-6), 7,24 (H an C-7), 7,63 ( $H'$  an C-7), 8,7 ( $\text{CH}_3$ ); IR-Spektrum in  $\text{CCl}_4$ : 1700  $\text{cm}^{-1}$  (Lactam)<sup>[3]</sup>.

Eingegangen am 23. Oktober 1968 [Z 892]

[\*] Dr. H. Wollweber  
Pharmazeutisch-Wissenschaftliches Laboratorium  
der Farbenfabriken Bayer AG, Werk Elberfeld  
56 Wuppertal-Elberfeld, Postfach 21

[1] R. Adams u. I. J. Pachter, J. Amer. chem. Soc. 74, 4907 (1952); C. A. Grob, H. P. Fischer, H. Link u. E. Renk, Helv. chim. Acta 46, 1194 (1963).

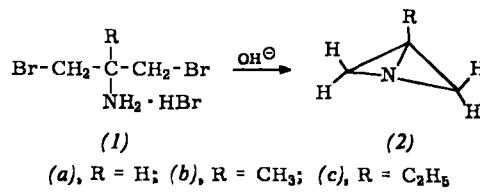
[2] G. Westphal u. H. H. Stork, Z. Chem. 7, 456 (1967).

[3] Für Aufnahme und Diskussion der Spektren danke ich Dr. W. Naegle, Dr. J. Kurz und Dr. W. Geiger.

## **1-Azabicyclo[1.1.0]butane, Synthesen und Eigenschaften**

Von *W. Funke* [•]

3-Phenyl-1-azabicyclo[1.1.0]butan wurde kürzlich als erstes Derivat dieses hochgespannten bicyclischen Ringsystems beschrieben<sup>[1]</sup>. Wir erhielten jetzt den Grundkörper (*2a*) und die alkylsubstituierten 1-Azabicyclo[1.1.0]butane (*2b*) und



(2)	Kp (°C)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Ausb. (%)	Meth.	<sup>1</sup> H-NMR [a]	Mole- külion M/e
(a)	51	1,4198	7	A	9,07 (2H), M 7,87 (2H), M 7,67 (1H), M	55
(b)	65	1,4150	42	B	9,04 (2H), M 8,41 (3H), S 7,97 (2H), M	69
(c)	87	1,4229	75	B	9,07 (2H), M 9,03 (3H), T, J = 7 Hz 8,08 (2H), Q, J = 7 Hz 7,92 (2H), M	83

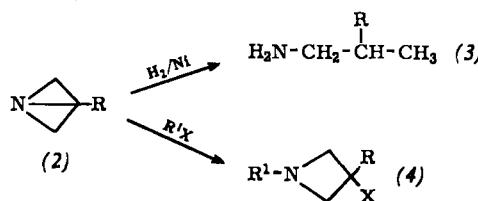
[a] In  $\text{CCl}_4$ -Lösung; Angabe der  $\tau$ -Werte; TMS als innerer Standard.

(2c) nach einem einfachen Verfahren, dem das Prinzip der Aziridinsynthese von Gabriele<sup>[2]</sup> zugrundeliegt.

(*1a*)–(*1c*), die aus 2-Aminopropan-1,3-diolen mit konzentriertem wäßrigen Bromwasserstoff bei 170 °C erhalten werden<sup>[3]</sup>, reagieren in 17-proz. Natronlauge (Methode A) oder in Kaliumhydroxid/Triäthylenglykol (Methode B) bei 70–95 °C zu den 1-Azabicyclo[1.1.0]butanen (*2a*)–(*2c*). Sie sind unter Luftabschluß beständige, destillierbare Substanzen, die in Gegenwart katalytischer Mengen von Säuren oder Alkylierungsmitteln polymerisieren.

NMR- und IR-Spektren sowie Elementaranalysen und massenspektroskopisch bestimmte Molekulargewichte bestätigen die Strukturen. Die chemische Verschiebung ist für die *exo*- und *endo*-Methylenprotonen verschieden, wobei die Multiplets bei höherem Feld den *endo*-Protonen zugeordnet werden [1].

Die katalytische Hydrierung von (2) mit Raney-Nickel/Aalkohol führt unter Aufnahme von 2 mol Wasserstoff zu primären Aminen (3) [4].



Säurechloride, Säureanhydride und Thiophenol werden unter Bildung von Azetidinen (4) addiert.

### *1-Azabicyclo[1.1.0]butan (2a)*

Eine Lösung von 40,0 g ( $\approx$  0,13 mol) (1a) in 80 ml Wasser wird in 45 min zu einer 80 °C warmen Lösung von 80,0 g (2,0 mol) Natriumhydroxid in 400 ml Wasser getropft. Unter Rühren destilliert man bei 270–300 Torr ständig eine wässrige Lösung von (2a) in eine auf –78 °C gekühlte Vorlage ab. Nach der Zugabe von (1a) destilliert man weitere 20 min unter den gleichen Bedingungen, versetzt das erstarre Destillat mit festem Kaliumhydroxid und dampft das während des Auftauns freierwerdende (2a) im Wasserstrahlvakuum über ein Ätznatronrohr in eine Kühlfaile ab. Ausbeute 0,5 g (7%), gaschromatographisch rein. Apiezon;  $K_p = 51$  °C.

### *3-Aethyl-1-azabicyclo[1.1.0]butan (2c)*

Zu einer Lösung von 84,0 g (1,5 mol) Kaliumhydroxid in 360 ml Triäthylenglykol werden 65,0 g (0,2 mol) (*1c*) gegeben. Bei 300 Torr erwärmt man die Mischung unter Rühren.

auf 85 °C und destilliert (2c) in eine auf -78 °C gekühlte Vorlage ab. Nach 30 min erwärmt man die Reaktionsmischung rasch bis auf 150 °C und bringt die Destillation ab. Aus dem Destillat lassen sich nach Zugabe von festem Kaliumhydroxid 12,4 g (75 %) (2c) (gaschromatographisch rein, Apiezon; Kp = 87 °C) abscheiden.

Eingegangen am 29. Oktober 1968 [Z 897]

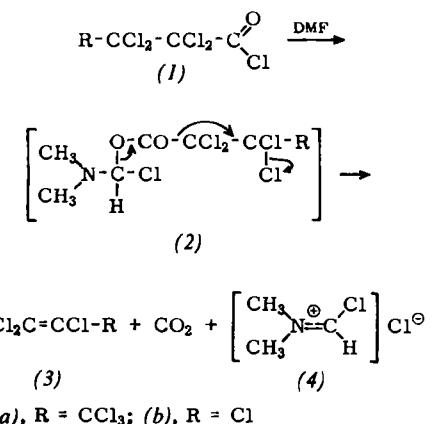
[\*] Dr. W. Funke  
Farwerke Hoechst AG  
vormals Meister Lucius & Brüning  
6230 Frankfurt (Main) 80

- [1] A. G. Hortmann u. D. A. Robertson, J. Amer. chem. Soc. 89, 5974 (1967).
- [2] S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1049, 2665 (1888).
- [3] W. J. Gensler, J. Amer. chem. Soc. 70, 1843 (1948).
- [4] (2a) polymerisiert teilweise während der Hydrierung, so daß nur 1,2 mol H<sub>2</sub> aufgenommen werden.

### Vilsmeier-Reaktion mit fragmentierungsfähigen Säurechloriden

Von A. Roedig und W. Wenzel [\*]

Perchlorbutyrylchlorid (1a)<sup>[1]</sup> fragmentiert in Dimethylformamid bereits bei Raumtemperatur überaus rasch und vollständig zu Hexachlorpropen (3a). Da diese Reaktion in Abwesenheit von Basen verläuft, kommt ein zuvor gebildetes Anion als reaktives Substrat nicht in Betracht. Vielmehr ist anzunehmen, daß (1a) mit DMF intermediär eine Art Vilsmeier-Komplex (2a) bildet.



In diesem Fall müßte auch (4) auftreten, das bei der Säurechloridbildung aus Carbonsäuren und Sulfonsäuren mit Phosphorylchloriden, Thionylchlorid, Oxalylchlorid und Phosgen in DMF das eigentlich aktive Agens ist<sup>[2]</sup>. Um zu prüfen, ob die Fragmentierung von (1a) mit der Bildung von (4) gekoppelt ist, haben wir die Reaktion in Anwesenheit von *p*-Nitrobenzoësäure durchgeführt, worauf neben (3a) *p*-Nitrobenzoylchlorid isoliert werden konnte.

Da (4) auch als Vilsmeier-Reagens zu Aldehydsynthesen herangezogen werden kann<sup>[3]</sup>, sollte die Fragmentierung von (1a) in Gegenwart von *N,N*-Dimethylanilin *p*-Dimethylaminobenzalchlorid liefern, wie wir es auch beobachteten.

Statt (1a) kann auch Perchlorpropionsäurechlorid (1b), wenn auch mit geringerer Wirkung, in die genannten Reaktionen eingesetzt werden, nicht aber Trichloracetylchlorid. Wie die Brauchbarkeit von (1a) und (1b) und das Versagen des Trichloracetylchlorids erkennen lassen, müssen die organischen Säurechloride mit DMF in einen fragmentierungsfähigen Komplex (2) eintreten können, der das zur Bildung von (4) notwendige Chloridion beisteuert. Der nicht fragmentierungsfähige DMF-Komplex des Trichloracetylchlorids<sup>[4]</sup> ist sehr unbeständig und wird durch Wasser zu Chlormal, Trichloressigsäuredimethylamid, CO<sub>2</sub> und CCl<sub>4</sub> zersetzt.

### *p*-Nitrobenzoylchlorid

6,4 g (38 mmol) *p*-Nitrobenzoësäure werden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 14 g (1a) oder 10,6 g (1b) (jeweils 40 mmol) versetzt. Dann tropft man bei Raumtemperatur 60 ml trockenes DMF zu und erhitzt, sobald die Gasentwicklung abgeklungen ist, noch 1 Std. auf 100–105 °C. Anschließend werden (3) und DMF unter 0,01 Torr abdestilliert, worauf das als schwachgelbe Flüssigkeit zurückbleibende Säurechlorid beim Abkühlen erstarrt. Fp und Misch-Fp = 70–71 °C, Ausbeute mit (1a) 7,0 g (99 %), mit (1b) 2,3 g (32 %).

### *p*-Dimethylaminobenzalchlorid und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd<sup>[5]</sup>

19,1 g (55 mmol) (1a) in 40 ml trockenem DMF werden unter Eiskühlung mit 6,7 g (55 mmol) Dimethylanilin versetzt. Nach 2 Std. Erwärmung auf 40 °C scheidet sich *p*-Dimethylaminobenzalchlorid beim Abkühlen in langen, schwachgelben Nadeln aus. Fp = 64–68 °C, Ausbeute 10,0 g (89 %). (Mit (1b) statt (1a) sinkt die Ausbeute auf 47 %.)

Nach schwachem Erwärmen in Wasser unter Zugabe von verdünnter NaOH bis zur alkalischen Reaktion wird der Aldehyd abgesaugt und getrocknet. Fp = 73–74 °C, Ausbeute 6,0 g (83 %), bezogen auf das Benzalchlorid.

Eingegangen am 30. Oktober 1968 [Z 898]

[\*] Prof. Dr. A. Roedig und Dr. W. Wenzel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

- [1] A. Roedig u. W. Wenzel, Chem. Ber., im Druck.
- [2] H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid u. H. Zollinger, Helv. chim. Acta 42, 1653 (1959).
- [3] H. H. Bosshard u. H. Zollinger, Helv. chim. Acta 42, 1659 (1959).
- [4] I. L. Knunyants, Ju. A. Cheburkov u. Ju. E. Aronov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. 1966 (6), 1038; Chem. Abstr. 65, 10491 (1966).
- [5] Nach [3] wird mit stöchiometrischen Mengen DMF gearbeitet und zur Isolierung der Aldehyde mit Wasser oder Säure aufgearbeitet.

### Disulfen

Von G. Opitz und H. R. Mohl [\*]

Das bei der Bildung von Sulfen (H<sub>2</sub>C=S) aus Mesylchlorid und Triäthylamin sowie aus Diazomethan und SO<sub>2</sub> bisher vergeblich gesuchte Sulfen-Dimere (1) wurde auf folgendem Wege gewonnen: Mesylchlorid liefert mit überschüssigem Trimethylamin in Tetrahydrofuran bei -20 °C ein pulvriges Additionsprodukt unbekannter Konstitution<sup>[1]</sup>. Beim langsamen Erwärmen der Suspension auf Raumtemperatur wird unter Ockerbraunfärbung HCl eliminiert (75 % des dabei entstehenden Sulfens lassen sich mit dem Cycloadditionspartner *N*-(2-Methyl-1-propenyl)pyrrolidin nachweisen<sup>[11]</sup>). Wird nach 90 Std. das Tetrahydrofuran abdestilliert und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure gerührt, so bleibt Disulfen (1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetroxid) (2) ungelöst zurück; Ausbeute 18 %.

Das in den meisten Solventien schwerlösliche Disulfen (1) kann aus Dimethylformamid (DMF) oder wäßrigem Di-

