

Reaktion	Ausb. (%)	Fp (°C)	IR [a] (cm⁻¹)	<sup>1</sup> H-NMR [b]
(1a) + (2a) → (5)	95	188,5	1735 1609 1580	2,62 (1H, M; 6,63 (4H, M; 8,95 (3H, T; 9,51 (3H, T;
(1a) + (2b) → (6)	94	147	1738 1578	2,72 (10H, S; 6,55 (4H, Q; 7,1 (4H, Q; 8,92 und 9,15 (zusammen 12H), jeweils T
(1b) + (2a) → (7) (Hauptprodukt)	78	72,2	1728 1578	2,8 (5H, M; 6,62 (4H, Q; 6,89 (2H, S; 8,85 (6H, T
(1b) + (2c) → (8) (Nebenprodukt)	7 [c]	132/0,7	1740 1580	—
(1a) + (2c) → (9)	96	78	1940 1610	2,72 (10H, S; 6,78 (4H, Q; 7,93 (3H, S; 9,09 (6H, T
(1b) + (2c) → (10) (Hauptprodukt)	83	45–55/0,7	1955 1625	5,18 (2H, Q; 6,6 (4H, Q; 8,15 (3H, T; 8,87 (6H, T
(1b) + (2a) → (11) (Nebenprodukt)	9 [c]	140/0,5	1942	—

[a] In Chloroform.

[b] Angabe der τ-Werte; Varian A-60,  $\text{CCl}_4$ -Lösung (außer für (5), das in  $\text{CDCl}_3$  gelöst wurde); TMS als innerer Standard.

[c] Gaschromatographisch bestimmt.

amin (2c) entsteht jedoch das Allencarbonsäureamid (9), dessen Struktur durch unabhängige Synthese<sup>[4]</sup> aus Diphenylketen und aus Phosphoniumylid (12) bewiesen wurde.



Wenn das Keten (1b) unter den gleichen Bedingungen mit (2a) umgesetzt wird, kann das kristalline Cyclobutenon (7) in 78-proz. Ausbeute isoliert werden.

Die Mutterlaugen enthielten eine kleine Menge des Allenamids (11), das durch präparative Gaschromatographie gewonnen wurde (Carbowax 20 M). Mit (2c) jedoch war das flüssige Allenamid (10) das Hauptprodukt. Seine Struktur wurde durch unabhängige Synthese aus dem Ylid (12) und Acetylchlorid bewiesen<sup>[4]</sup>. Das unbedeutende Nebenprodukt wurde durch Gaschromatographie gereinigt und als Cyclobutenon (8) charakterisiert.

Wir erklären diese Ergebnisse durch einen Mehrstufenprozeß, der über das stabilisierte Zwitterion (3) als erste Stufe ver-

läuft. Dieses Zwischenprodukt könnte zu einem Cyclobutenon (5)–(8) oder zu einem Oxet (4)<sup>[5]</sup> cyclisieren, das schnell zum Allen (9)–(11) isomerisiert.

#### 3-Dimethylamino-2,4,4-triphenyl-2-cyclobuten-1-on (5)

Man fügt bei  $-50^\circ\text{C}$  tropfenweise 2,7 g (14 mmol) (1a) zu einer Lösung von 2,5 g (14 mmol) (2a) in 25 ml trockenem Äther. Nach 2 Std. Stehenlassen bei  $-50^\circ\text{C}$  und langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur ( $\approx$  1 Std.) wurde abfiltriert und aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute an (5): 4,8 g (95 %).

#### 1-Methyl-1-allencarbonsäure-diäthylamid (10)

Man fügt bei  $-60^\circ\text{C}$  tropfenweise eine ätherische Lösung von 0,75 g (18 mmol) (1b) zu einer Lösung von 2 g (18 mmol) (2c) in 25 ml trockenem Äther. Nach 80 min Stehenlassen bei  $-60^\circ\text{C}$  und langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde der Äther entfernt und im Vakuum destilliert. 2,19 g (83 %) (10) wurden als schwach gelbe Flüssigkeit vom Kp = 45–55 °C/0,7 Torr sowie 0,19 g (7 %) (8) vom Kp = 132 °C/0,7 Torr erhalten; Reinigung durch präparative Gaschromatographie (Carbowax 20 M).

Eingegangen am 4. November 1968 [Z 899]

[\*] M. Delaunois und Prof. Dr. L. Ghosez  
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse  
Université de Louvain  
96, Naamsestraat, Louvain (Belgien)

[1] R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964); G. Binsch, L. Feiler u. R. Huisgen, Tetrahedron Letters 1968, 4497; J. C. Martin, V. W. Goodlett u. R. D. Burpitt, J. org. Chemistry 30, 4309 (1965); R. Montaigne u. L. Ghosez, Angew. Chem. 80, 194 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 221 (1968); R. Montaigne, Dissertation, Universität Louvain, 1968.

[2] P. Otto, L. A. Feiler u. R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 759 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 737 (1968).

[3] Für die ähnliche Reaktion zu Allenamidiniumsalzen und zu Cyclobutenyaninen siehe H. G. Viehe, R. Buyle, R. Fuks, R. Merenyi u. J. M. F. Oth, Angew. Chem. 79, 53 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 77 (1967); B. Haveaux, Dissertation, Universität Louvain, 1968.

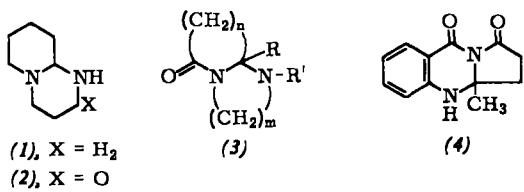
[4] H. J. Bestmann u. H. Hartung, Chem. Ber. 99, 1198 (1966).

[5] Die zweistufige Cycloaddition von Bis(trifluormethyl)keten an Olefine erfolgt ebenfalls an die C=C- oder C=O-Doppelbindung der Ketene (D. C. England u. G. C. Krespan, persönliche Mitteilung).

#### Synthese ortho-kondensierter $\alpha,\gamma$ -Diazabicyclen mit einem Brückenstickstoffatom

Von H. Wollweber [\*]

Ortho-kondensierte  $\alpha,\gamma$ -Diazabicyclen, z.B. (1), sind als bicyclische Formaldehydamine gegen Säuren unbeständig. Erst die Einführung mindestens einer Oxogruppe neben einem der N-Atome lässt säurestabile Derivate erwarten. Die

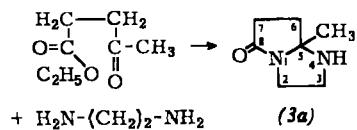


n	m	(3) R'	R	Kp (°C/Torr) Fp (°C)
2	3	H	CH <sub>3</sub>	128/0,3 [d]
2	3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	64—65
2	3	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	82—83
2	3	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	133
2	2	H	CH <sub>3</sub>	108—109/0,4
2	2	H	CH <sub>3</sub> [a]	90—92/0,3
2	2	H	CH <sub>3</sub> [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 Kp = 108–109 °C/0,4 Torr isoliert werden. Die Struktur ist durch folgende spektroskopische Befunde gesichert: NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> (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 (CH<sub>3</sub>); IR-Spektrum in CCl<sub>4</sub>: 1700 cm<sup>-1</sup> (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).

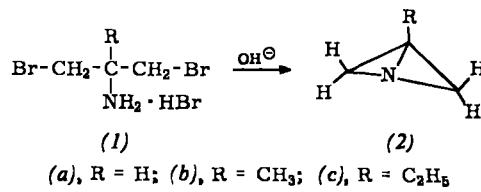
[2] G. Westphal u. H. H. Stork, Z. Chem. 7, 456 (1967).

[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

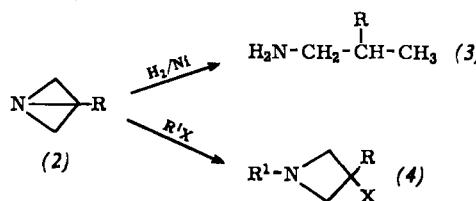
[a] In  $\text{CCl}_4$ -Lösung; Angabe der  $\tau$ -Werte; TMS als innerer Standard.

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

(1a)–(1c), die aus 2-Aminopropan-1,3-diolen mit konzentriertem wäßrigen Bromwasserstoff bei 170 °C erhalten werden [3], 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, Alkohol 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 erstarrte Destillat mit festem Kaliumhydroxid und dampft das während des Auftauens freierwerdende (2a) im Wasserstrahlvakuum über ein Ätznatronrohr in eine Kühlgefalle 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