

BALDUR FÖHLISCH

Die thermische Zersetzung des Trimethyl- Δ^2 -bicyclo[3.1.0]hexenyl-(6)-ammoniumhydroxyds

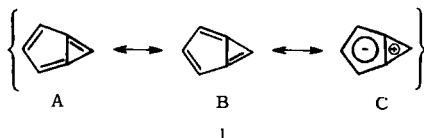
Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 11. Juni 1963)

Die Darstellung des *exo*-6-Amino-bicyclo[3.1.0]hexens-(2) (VIII), ausgehend von Cyclopentadien und Diazoessigsäure-*n*-butylester, wird beschrieben. Der Hofmannsche Abbau des aus VIII erhältlichen quartären Hydroxyds führt unter Aufspaltung des bicyclischen Ringsystems zu Benzol. Viele Derivate des Bicyclo[3.1.0]hexens-(2) geben mit Säuren eine intensive Farbreaktion.

Aus der Reihe der nicht-alternierenden bicyclischen Kohlenwasserstoffe sind bisher Azulen¹⁾ und Heptalen²⁾ synthetisiert worden. Vom Pentalen kennt man das Hexaphenyl-Derivat³⁾; die Synthese des Grundkörpers steht jedoch trotz zahlreicher Versuche in dieser Richtung noch aus¹⁾. Während Heptalen als Polyolefin anzusprechen ist, besitzt Azulen „pseudoaromatischen“ Charakter, der vor allem durch die Beteiligung zwitterionischer Resonanzformen mit Cyclopentadienylanion und Tropyliumkation gekennzeichnet ist.

Nachdem als einfachstes HÜCKEL-System die Cyclopropenylumkationen dargestellt werden konnten ($n = 0$)⁴⁾, lag die Kombination von Cyclopentadienylanion und Cyclopropenylumkation zum Bicyclo[3.1.0]hexatrien (I) nahe. J. D. ROBERTS, A. STREITWIESER JR. und C. M. REGAN⁵⁾ haben für I nach der LCAO-Methode eine Resonanzenergie von 2.39β errechnet.



Versuche zur Synthese von I sind indessen nicht bekannt geworden. Die hohe Ringspannung läßt die Existenz eines solchen Systems recht fraglich erscheinen.

Der nächstliegende Weg zur Darstellung von I dürfte die sukzessive Einführung von Doppelbindungen in das Grundgerüst des Bicyclo[3.1.0]hexans sein. Sowohl die Grundverbindungen als auch Abkömmlinge des Bicyclo[3.1.0]hexans⁶⁾ und Bicyclo[3.1.0]hexens-(2)⁷⁾ sind bekannt; in der Natur findet man Vertreter unter den Terpenen der

¹⁾ Zusammenfassung: D. GINSBURG, Non-Benzenoid Aromatic Compounds, Interscience Publishers, Inc., New York 1959; siehe auch K. HAFNER, Angew. Chem. **70**, 419 [1958].

²⁾ H. J. DAUBEN und D. J. BERTELLI, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4657, 4659 [1961].

³⁾ E. LE GOFF, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3976 [1962].

⁴⁾ R. BRESLOW und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **79**, 5318 [1957]; **80**, 5991 [1958]; **84**, 3168 [1962].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 4579 [1952].

⁶⁾ N. D. ZELINSKY und M. USCHAKOW, Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 484 [1924]; C. **1924** II, 835 (Synthese des Grundkörpers).

⁷⁾ W. v. E. DOERING und W. GRIMME, zit. nach W. v. E. DOERING und W. ROTH, Angew. Chem. **75**, 27 [1963].



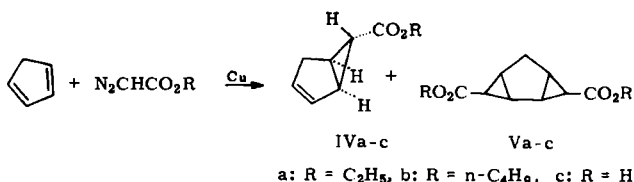
II



III

Thujangruppe⁸⁾. Endocyclisch doppelt ungesättigte Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivate, wie z. B. II oder III sind dagegen bisher nicht beschrieben worden. Auch hier dürfte die Ringspannung beträchtlich sein. Im folgenden wird über einen Versuch zur Darstellung von II berichtet.

Als Einfallstor in die Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-Reihe bietet sich die partielle Cyclopropanierung des Cyclopentadiens an. Die kupferkatalysierte Umsetzung mit Diazoessigsäure-äthylester führt nach P. BESINET, R. FRAISSE, R. JACQUIER und P. VIALLEFONT⁹⁾ zum Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-*exo*-carbonsäure-(6)-äthylester (IVa)¹⁰⁾.



Die Nacharbeitung lieferte ein Gemisch des Carbäthoxycarben-Monoaddukts IVa (ca. 40% d. Th.) und des Bisaddukts Va (ca. 20% d. Th.). Für die bequeme Darstellung größerer Mengen ist jedoch von Nachteil, daß der Monoäthylester IVa vom Dicyclopentadien, welches während der Reaktion entsteht, wegen ähnlicher Siedepunkte nur durch sorgfältige fraktionierte Destillation abgetrennt werden kann. Läßt man hingegen Diazoessigsäure-*n*-butylester mit Cyclopentadien in Gegenwart von Kupferpulver reagieren, so erhält man ein destillativ leicht aufzuarbeitendes Gemisch von IVb und Vb in etwa demselben Verhältnis.

Die Konstitutionen IVa und IVb werden, außer durch die IR-Spektren, durch folgenden Befund erhärtet: Die Verseifung sowohl des Äthyl- als auch des Butylesters (IVa bzw. IVb) führt zur selben Carbonsäure IVc vom Schmp. 77–79,5°, die bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff in die bereits bekannte Bicyclo[3.1.0]hexan-carbonsäure-(6)^{11, 12)} vom Schmp. 60° übergeht.

Nachdem diese Arbeit im wesentlichen abgeschlossen war, berichteten J. MEINWALD und Mitarbb.¹²⁾ über eine elegante Synthese der zu IVc isomeren *endo*-Carbonsäure vom Schmp. 91,5°, welche sich im Gegensatz zu IVc in ein Jodlacton überführen läßt. Die konfigurative Zuordnung der isomeren Carbonsäuren sowie ihrer Abkömmlinge ist hiermit gelöst.

⁸⁾ Vgl. z. B. D. H. R. BARTON und S. H. HARPER, in E. H. RODD, Chemistry of Carbon Compounds, Bd. IIb, S. 546, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-Houston-London-New York 1953.

⁹⁾ Bull. Soc. chim. France 1960, 1377; C. A. 55, 5438 [1961]. Die Autoren geben jedoch keine physikalischen Daten und experimentellen Einzelheiten an.

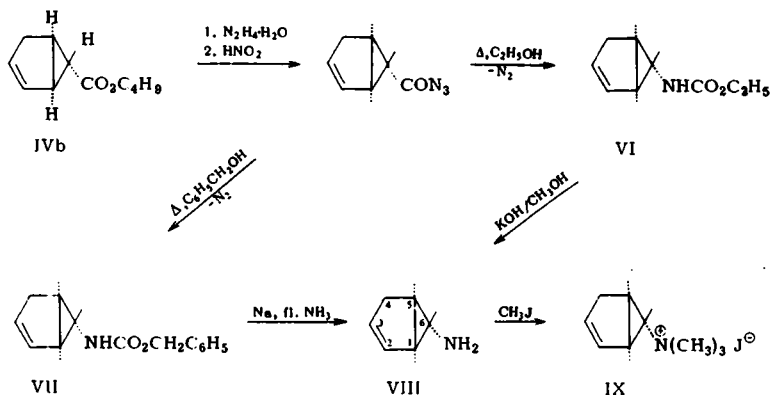
¹⁰⁾ Geschlossen aus der Tatsache, daß die entsprechende Säure IVc kein Jodlacton bildet.

¹¹⁾ J. NOVÁK, J. RATUSKÝ, V. ŠNEBERG und F. ŠORM, Chem. Listy 51, 479 [1957]; Collect. czechoslov. chem. Commun. 22, 1839 [1957]; C. A. 51, 10 508 [1957].

¹²⁾ J. MEINWALD, S. S. LABANA und M. S. CHADHA, J. Amer. chem. Soc. 85, 582 [1963].

Die Konfiguration der Bisaddukte Va und Vb wurde nicht untersucht; der Dibutylester Vb liefert bei der alkalischen Hydrolyse eine Dicarbonsäure (Vc).

Den weiteren Verlauf unserer Synthese zeigt folgendes Schema:



Das aus IVb über das Hydrazid dargestellte Azid wurde dem Curtius-Abbau in Äthanol unterworfen. Das ohne Schwierigkeiten erhaltene Äthylurethan VI sollte mit konz. Salzsäure zum Amin VIII hydrolysiert werden. Überraschend entstand jedoch dabei schon in der Kälte eine tief blauviolette Lösung, aus der nach wenigen Minuten ein blauschwarzes, anscheinend polymeres Produkt ausfiel, welches nach Absaugen und gründlichem Waschen mit Wasser eine braune Farbe annahm; es enthielt Stickstoff und Chlor.

Die meisten der zur Verfügung stehenden 6-substituierten Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-Derivate zeigen ähnliche Farbreaktionen. Braunrote bis violette Färbungen erhält man, wenn man die in Eisessig gelöste Substanz mit einigen Tropfen konz. Salzsäure oder 60-proz. Perchlorsäure versetzt und evtl. leicht erwärmt.

Ganz ähnliche, mit Farbeffekten gekoppelte Polymerisationen beobachtet man mit cyclischen Dienen wie Cyclopentadien oder Cyclohexadien beim Zufügen starker Säuren oder Lewis-Säuren^{13, 14}. Als Primärschritt muß wohl hier wie dort die Anlagerung eines Protons an die $\Delta^{2,3}$ -Doppelbindung diskutiert werden. Auf eine mögliche Beziehung zu dem von S. WINSTEIN und J. SONNENBERG¹⁵ als Zwischenstufe bei der Solvolyse von Bicyclo[3.1.0]hexyl-(3)-tosylat wahrscheinlich gemachten „nichtklassischen“ Trishomocyclopropenyl-Kation sowie den Befunden von G. A. OLAH und W. S. TOLGYESI¹⁶ sei hingewiesen. Die hier aufgeworfenen Fragen sollen in weiteren Versuchen geklärt werden.

Die Verseifung des Äthylurethans VI mit methanolischer Kalilauge erfordert lange Reaktionszeiten und liefert infolge starker Zersetzungserscheinungen nur in unbefriedigender Ausbeute das Amin VIII; recht glatt erhält man hingegen VIII aus dem Benzylurethan VII durch Spaltung mit Natrium in flüssigem Ammoniak.

Struktur VIII wird außer durch Analyse und Derivate (*p*-Toluolsulfonamid, Phenylthioharnstoff) durch das IR- und NMR-Spektrum erhärtet. Letzteres (in 98-proz.

¹³) Vgl. z. B. H. BÖHME und G. PETERS, Z. Naturforsch. 12b, 5 [1957].

¹⁴) A. WASSERMANN und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1961, 1939, 1946, 1953, 1964.

¹⁵) J. Amer. chem. Soc. 83, 3235, 3244 [1961].

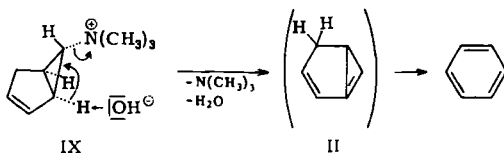
¹⁶) J. Amer. chem. Soc. 83, 5031 [1961].

D_2O ; 60 MHz) zeigt 5 Multipletts bei -67 , -49 Hz (olefinische Protonen an C-2 und C-3), $+137$ Hz (Methylenwasserstoffe an C-4), $+172$ Hz (Proton an C-6) und $+186$ Hz (Protonen an C-1 und C-5), bezogen auf $DOH = 0$. Die Flächenintegrale verhalten sich annähernd wie 1:1:2:1:2.

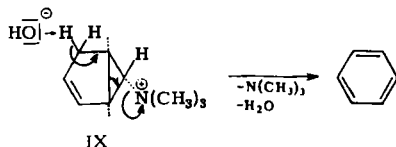
Umlagerungen nach CURTIUS, HOFMANN und LOSSEN verlaufen stets unter Erhaltung der Konfiguration¹⁷⁾. Die Aminogruppe von VIII muß daher ebenfalls die *exo*-Stellung einnehmen.

In Analogie zur Darstellung des Cyclopropens durch HOFMANN-Abbau von Trimethyl-cyclopropyl-ammoniumhydroxyd¹⁸⁾ sollte nun das aus VIII mit Methyljodid erhältliche quartäre Ammoniumsalz IX zum Dienkohlenwasserstoff II abgebaut werden. Die Zersetzung des IX entsprechenden Hydroxyds trat bei ca. 200° ein; neben Trimethylamin entstand jedoch ausschließlich Benzol.

Das vorliegende Tatsachenmaterial bietet keinen Beweis, daß II in einer β -Eliminierungsreaktion intermediär entsteht und sich dann unter diesen Bedingungen sofort in das resonanzstabilisierte Benzol umlagert. Es sei darauf hingewiesen, daß der sterische Bau von IX nur die weniger begünstigte *cis*-Eliminierung gestattet.



Als weitere Deutungsmöglichkeit wäre ein Angriff des Hydroxylions auf den C-4-Wasserstoff mit anschließender oder synchroner Eliminierung von Trimethylamin etwa nach folgendem Schema zu diskutieren:



Die Zersetzung des quartären Hydroxyds zu Benzol, Trimethylamin und Wasser hat eine, wenigstens formale, Analogie in der Bildung von Chlorbenzol aus Cyclopentadien und Dichlorcarben¹⁹⁾ und von 2-Chlor-naphthalin aus Inden und Dichlorcarben²⁰⁾. In letzterem Fall konnte das zunächst entstehende 6.6-Dichlor-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-Derivat isoliert werden.

Herrn Prof. Dr. H. BREDERECK danke ich herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit. Mein Dank gilt ferner Herrn Dipl.-Phys. E. SACKMANN (Institut für Physikalische Chemie der Techn. Hochschule Stuttgart) für die Aufnahme und Diskussion des NMR-Spektrums, sowie meiner technischen Assistentin, Fräulein WALTRAUD AICHELE, für eifrige Mitarbeit bei den Versuchen.

¹⁷⁾ Vgl. die Übersicht von E. S. WALLIS und J. F. LANE, *Org. Reactions* **3**, 267 [1946], sowie E. S. GOULD, *Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie*, S. 755, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962.

¹⁸⁾ N. J. DEMJANOW und M. DOJARENKO, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **56**, 2200 [1923].

¹⁹⁾ A. P. TER BORG und A. F. BICKEL, *Proc. chem. Soc. [London]* **1958**, 283.

²⁰⁾ W. E. PARHAM und Mitarbb., *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1177 [1955]; **78**, 1437 [1956].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektralphotometer Modell 221, das NMR-Spektrum wurde mit dem Varian-A-60-Kernresonanzspektrographen aufgenommen. Zur gaschromatographischen Analyse diente das Beckman-GC2-Gerät.

Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-exo-carbonsäure-(6)-n-butylester (IVb): Zur Suspension von 330 g (5.00 Mol) siedendem *Cyclopentadien*, und 20 g Kupferpulver tropft man 142 g (1.00 Mol) *Diazoessigsäure-n-butylester*²¹⁾ innerhalb von 2–3 Stdn. so zu, daß sich zügig Stickstoff entwickelt, und hält darauf die Mischung bis zum Aufhören der Gasentwicklung am Sieden (ca. 1 Stde.). Man filtriert vom Kupfer ab, wäscht dieses mit etwas Petroläther (40–60°) und destilliert i. Vak. über eine Kolonne. Nach einem Vorlauf von Dicyclopentadien vom Sdp.₁₃ 56–58° erhält man 76 g (42% d. Th.) *IVb*, Sdp.₁₃ 105–110°, n_D^{20} 1.4682. Das Produkt ist für die weiteren Umsetzungen genügend rein. Zur Analyse redestilliert, Sdp.₁₁ 110°, n_D^{20} 1.4670; IR-Spektrum (Film): 3064, 1734, 1595, 1067, 1035/cm.

$C_{11}H_{16}O_2$ (180.2) Ber. C 73.30 H 8.95 Gef. C 73.11 H 9.22

Tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan-dicarbonsäure-(3.7)-di-n-butylester (Vb): Aus dem Destillationsrückstand vorstehenden Ansatzes durch Destillation an der Ölpumpe. Ausb. 26 g (18% d. Th.), Sdp._{0.03} 120–125°. Nach zweimaliger Destillation zur Analyse, Sdp._{0.001} 105°, n_D^{20} 1.4780.

$C_{17}H_{26}O_4$ (294.4) Ber. C 69.36 H 8.90 Gef. C 69.34 H 8.78

Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-exo-carbonsäure-(6)-äthylester (IVa): Aus 57 g (0.50 Mol) *Diazoessigsäure-äthylester*, 100 g (1.50 Mol) *Cyclopentadien* und 10 g Kupferpulver, analog *IVb*. Nach Destillation über eine Kolonne i. Vak. Ausb. 32 g (42% d. Th.), Sdp.₁₃ 70–84°, redestilliert Sdp.₁₂ 80–81°, n_D^{20} 1.4729; IR-Spektrum (Film): 3066, 1736, 1594, 1050, 1020/cm.

$C_9H_{12}O_2$ (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 70.94 H 7.57

Tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan-dicarbonsäure-(3.7)-diäthylester (Va): Aus dem Destillationsrückstand von *IVa*, Ausb. 12.6 g (21% d. Th.), Sdp.₁₃ 140–151°. Zur Analyse redestilliert, Sdp.₁₂ 139–141.5°, n_D^{20} 1.4752.

$C_{13}H_{18}O_4$ (238.3) Ber. C 65.53 H 7.61 Gef. C 66.17 H 7.65

Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-exo-carbonsäure-(6) (IVc)

a) 36.0 g (0.20 Mol) *IVb* werden mit einer Lösung von 16.8 g (0.30 Mol) *Kaliumhydroxyd* in 90 ccm Methanol 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; die schwarzbraune Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht, mit 50 ccm Wasser versetzt und zweimal mit je 30 ccm Äther gewaschen. Nach dem Ansäuern der wäBr. Phase mit 50 ccm konz. Salzsäure wird viermal mit je 30 ccm Äther extrahiert, die Extrakte werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die nach dem Abziehen des Äthers kristallisierende *Säure IVc* wird auf einem Tonteller getrocknet und aus wenig Petroläther (40–60°) umkristallisiert. Ausb. 12.5 g (50% d. Th.), derbe Kristalle, Schmp. 65–79°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 77–79.5°.

$C_7H_8O_2$ (124.1) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.52 H 6.59

b) Aus 19.2 g (0.126 Mol) *IVa* und 10 g (0.179 Mol) *Kaliumhydroxyd* in 50 ccm Methanol durch 8stdg. Rückflußkochen und Aufarbeitung, wie unter a) beschrieben. Rohausb. 12.5 g (80% d. Th.), Schmp. 62–72°, nach Umkristallisieren aus Petroläther 9.0 g (57% d. Th.), Schmp. 75–78°.

²¹⁾ N. E. SEARLE, Amer. Pat. 2490714 [1949], C. A. 44, 3519 [1950]; N. E. SEARLE, Org. Syntheses 36, 25 [1956].

Tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan-dicarbonsäure-(3.7) (Vc): 20.0 g (0.068 Mol) *Vb* werden mit 10 g (0.18 Mol) *Kaliumhydroxyd* in 50 ccm Methanol 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand in 75 ccm Wasser aufgenommen, filtriert und unter Kühlung mit 20 g konz. Schwefelsäure versetzt. Das ausgefallene braune Pulver (13.6 g) wird mit Chloroform digeriert und gewaschen. Rohausb. 6.0 g (49% d. Th.), Schmp. 172°; aus Wasser Reinausb. 1.5 g (12% d. Th.), verwachsene Kristalle, Schmp. 187°.

$C_9H_{10}O_4$ (182.2) Ber. C 59.33 H 5.53 Gef. C 59.11 H 5.81

Neutralisationsäquivalent: Ber. 91.1 Gef. 91.0

Bicyclo[3.1.0]hexan-exo-carbonsäure-(6): 1.0 g (8.06 mMol) *IVc* in 30 ccm 96-proz. Äthanol werden an 100 mg 10-proz. Pd/C bei Raumtemperatur hydriert. Wasserstoffaufnahme 184 ccm (0°/760 Torr) (ber. 181 ccm) in ca. 20 Min. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert der Rückstand beim Abkühlen und Anreiben. Rohausb. quantitativ, Schmp. 48–53°. Aus Hexan derbe Blättchen, Schmp. 60° (Lit. 12, 13): 58°, 60°.

Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-exo-carbonsäure-(6)-hydrazid: 18.0 g (0.100 Mol) *IVb* werden mit 11.0 g ca. 90-proz. *Hydrazinhydrat* 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das beim Stehenlassen über Nacht ausgefallene *Hydrazid* wird scharf abgesaugt und mit wenig Eiswasser gewaschen. Filtrat und Washwasser werden mit drei Portionen Chloroform extrahiert, die Chloroform-extrakte über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, wobei eine 2. Fraktion *Hydrazid* auskristallisiert. Rohausb. 9.5 g (69% d. Th.), Schmp. 128–131°. Das Rohprodukt wird in der 4fachen Menge heißem Chloroform gelöst und mit der doppelten Menge Petroläther (60–80°) in der Hitze gefällt. Reinausb. 5.6 g (41% d. Th.), lockere Nadelchen, Schmp. 131.5–132.5°. Aus der Mutterlauge erhält man weitere 1.6 g (12% d. Th.) einer weniger reinen Fraktion.

$C_7H_{10}N_2O$ (138.2) Ber. C 60.85 H 7.30 N 20.28 Gef. C 60.82 H 6.98 N 20.25

Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-yl-(6)-äthylurethan (VI)

a) *Bereitung der Azid-Lösung*: Zu einer mit 100 ccm Äther überschichteten Lösung von 12 g (0.087 Mol) vorstehenden *Hydrazids* in 100 ccm Wasser und 60 ccm 2*n* HCl tropft man unter Rühren und Kühlung auf 0–5° eine Lösung von 6.0 g (0.087 Mol) *Natriumnitrit* in 40 ccm Wasser so zu, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über +5° steigt. Nach beendigtem Zutropfen rührt man noch 3 Min., trennt die Ätherschicht ab, extrahiert die wäbr. Phase 2mal mit je 35 ccm Äther, wäscht die vereinigten ätherischen Extrakte kurz mit wenig gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und trocknet im Eisschrank über Natriumsulfat.

b) *Curtius-Abbau zum Urethan*: Die *Azid-Lösung* wird mit 140 ccm absol. Äthanol versetzt und der Äther an einer Kolonne langsam abdestilliert. Die Stickstoffentwicklung wird mittels eines Blasenjäblers kontrolliert; sie soll nicht zu heftig werden. Sobald die Temperatur am Kopf der Kolonne auf 78° gestiegen ist, setzt man einen Rückflußkühler auf und hält bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung am Sieden (1–1.5 Stdn.). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 8.5 g (59% d. Th., bez. auf *Hydrazid*), Sdp._{0.006} 75–77°. Kristallisation bei mehrtäg. Aufbewahren im Eisschrank, Schmp. 34°.

$C_9H_{13}NO_2$ (167.2) Ber. C 64.65 H 7.84 N 8.38 Gef. C 64.94 H 8.19 N 8.17

Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-yl-(6)-benzylurethan (VII): Die aus 12 g (0.087 Mol) *Hydrazid* wie vorstehend bereitete *Azid-Lösung* wird mit 140 ccm absol. Toluol und 14 g (ca. 0.13 Mol) reinem *Benzylalkohol* versetzt und der Äther über eine Kolonne langsam abdestilliert; die Badtemperatur wird zum Schluß so weit gesteigert, daß einige ccm Toluol übergehen. Die Stickstoffentwicklung ist danach beendet. Das Lösungsmittel wird unter Wasserstrahl-Vak.

abdestilliert, die letzten Reste Benzylalkohol im Ölpumpen-Vak. entfernt. Der beim Erkalten erstarrende Rückstand wird sorgfältig auf einem Tonteller abgepreßt. Rohausb. 13 g (65% d. Th., bez. auf Hydrazid), Schmp. 58–60°. Aus Tetrachlorkohlenstoff/Petroläther (60–80°) kommen 8.9 g (45% d. Th.) verwachsene Prismen, Schmp. 65°.

$C_{14}H_{15}NO_2$ (229.2) Ber. C 73.34 H 6.59 N 6.11 Gef. C 73.34 H 6.74 N 6.29

exo-6-Amino-bicyclo[3.1.0]hexen-(2) (VIII))*

a) Zu einer Lösung von 3.44 g (15 mMol) VII in ca. 125 ccm flüss. Ammoniak fügt man unter gelegentlicher Kühlung mit Trockeneis/Methanol etwa 0.70 g (ca. 30 mg-Atom) Natrium in kleinen Stücken zu, bis die Blaufärbung 15 Min. lang bestehen bleibt. Überschüss. Natrium wird durch Zugabe einer Spatelspitze Ammoniumchlorid beseitigt. Man versetzt mit 50 ccm absol. Äthanol, läßt den Ammoniak über Nacht verdunsten, kocht nach Zugabe von weiteren 50 ccm Äthanol zur Verdrängung überschüss. Ammoniaks kurz auf, kühlt mit Eiswasser und säuert mit äthanolischer Salzsäure schwach an. Man saugt von ausgefallenen anorganischen Salzen ab, wäscht mit absol. Äthanol und bringt die vereinigten Filtrate i. Vak. rasch zur Trockne. Der bräunlich gefärbte Rückstand wird auf dem Tonteller abgepreßt, zur Entfernung von anhaftendem Ammoniumchlorid in wenig absol. Äthanol aufgenommen, filtriert, und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Ausb. 1.2 g (60% d. Th.) VIII-Hydrochlorid, leicht braune, silberglänzende Blättchen, Schmp. 155–158° (Zers.). Die Verbindung läßt sich durch Umkristallisieren schlecht reinigen, da sie sich beim Lösen braun färbt.

Freie Base: 3.0 g (23 mMol) VIII-Hydrochlorid werden im Scheidetrichter mit 20 ccm 2*n* NaOH übergossen, das sich oben abscheidende braune Öl in 10 ccm Äther aufgenommen und die wäßr. Phase zweimal mit je 10 ccm Äther extrahiert. Nach Trocknen über Kaliumhydroxyd arbeitet man durch Destillation über eine kleine Kolonne auf. Ausb. 0.90 g (42% d. Th.), Sdp.₇₆₀ 137°, n_D^{20} 1.4920; IR-Spektrum (Film): 3370, 3290, 3055, 1611, 1592, 1060, 1036, 1017/cm.

b) 9.0 g (0.054 Mol) VI werden mit 9.0 g (0.16 Mol) Kaliumhydroxyd in 40 ccm Methanol unter Rühren 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, die braune Lösung wird mit ca. 100 ccm Wasser versetzt und dreimal ausgeäthert. Nach Waschen der Ätherextrakte mit wenig Wasser und Trocknen über Kaliumhydroxyd wird i. Vak. über eine Kolonne destilliert. Ausb. 1.2 g (23% d. Th.), Sdp.₁₃ 37–38°, neben 1.8 g (20% d. Th.) unumgesetztem VI, Sdp.₁₃ 120–124°.

p-Toluolsulfonamid: Aus 350 mg VIII-Hydrochlorid und 700 mg *p*-Toluolsulfochlorid nach l. c. 22). Aus Cyclohexan warzenförmige Kristalle, Schmp. 71–73°.

$C_{13}H_{15}NO_2S$ (249.3) Ber. N 5.62 Gef. N 5.41

Phenylthioharnstoff: 0.50 g (5.2 mMol) VIII in 5 ccm absol. Benzol werden mit 0.80 g (5.9 mMol) Phenylsenföhl versetzt; nach Abklingen der spontanen Erwärmung wird 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, am andern Morgen abgesaugt und mit Benzol, dann tiefsiedendem Petroläther, gewaschen. Ausb. 1.1 g (91% d. Th.), Schmp. 142–145° (Zers.). Aus Äthanol Nadelchen, Schmp. 145.5–147.5° (Zers.).

$C_{13}H_{14}N_2S$ (230.3) Ber. C 67.78 H 6.13 N 12.16 S 13.92

Gef. C 68.03 H 6.09 N 12.10 S 13.72

Trimethyl-[bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-yl-(6)]-ammoniumjodid (IX): Einer Lösung von 7.9 g (60 mMol) VIII-Hydrochlorid (Rohprodukt) und 36 g (0.25 Mol) Methyljodid in 120 ccm Methanol läßt man unter Rühren bei 30–40° Badtemperatur innerhalb von 3–4 Stdn. 10 g

*) Experimentell mitbearbeitet von cand. chem. P. BÜRGLER.

22) R. L. SHRINER und R. C. FUSON, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 3. Aufl., S. 91, J. Wiley & Sons, New York 1948.

(0.18 Mol) Kaliumhydroxyd in 200 ccm Methanol zutropfen. Das tiefdunkle Reaktionsgemisch wird darauf mit weiteren 10 g (0.07 Mol) Methyljodid versetzt, 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und anschließend i. Vak. zur Trockne gebracht. Man kocht den schwarzen Rückstand mit 150 ccm Chloroform aus, saugt ab und extrahiert erschöpfend im Soxhlet-Apparat. Aus beiden Chloroform-Extrakten kristallisieren insgesamt 2.9 g (18% d. Th.) IX in sandartigen Körnern; aus Isopropylalkohol Reinausb. 2.1 g (13% d. Th.) leicht cremefarbene, flache Stäbchen. Kein Schmp., ab ca. 200° Dunkelfärbung.

C₉H₁₆NJ (265.15) Ber. C 40.77 H 6.08 N 5.28 J 47.87

Gef. C 40.85 H 6.09 N 5.41 J 48.27

Hofmannscher Abbau des Trimethyl-[bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-yl-(6)]-ammoniumhydroxyds: 530 mg (2 mMol) IX in 20 ccm Wasser wurden unter Lichtausschluß mit frisch bereitetem Silberoxyd²³⁾ (aus 680 mg (4 mMol) Silbernitrat) 3 Stdn. geschüttelt. Es wurde rasch abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden unter CO₂-freiem Stickstoff destilliert. Nachdem das Wasser zum größten Teil übergegangen war, ließ man die Badtemperatur ansteigen; bei 200–205° trat unter Aufschäumen die Zersetzung des quartären Hydroxyds ein, am Kühler schieden sich Öltröpfchen ab. Im Destillat konnte gaschromatographisch neben Wasser nur Benzol nachgewiesen werden (Kolonnen: Carbowax 1000, 1.8 m, 100°, 2.5 at, H₂-Trägergas). Zum Binden des Trimethylamins wurde das Destillat mit 2*n* HCl neutralisiert, die auf der wäbr. Schicht schwimmende farblose Flüssigkeit in wenig Chloroform („Merck“, „zur Analyse“) aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Gaschromatographie (Kolonnen: Apiezon L, 1.8 m, 40°, 1.5 at, H₂-Trägergas) zeigte, daß in der Chloroform-Phase außer Benzol keine weiteren Bestandteile anwesend waren. Außerdem wurde das Benzol in der Chloroformlösung durch Aufnahme des UV-Spektrums identifiziert. Aus der wäbr. Schicht wurde Trimethylamin als Perjodid²⁴⁾ gefällt.

²³⁾ B. HELFERICH und W. KLEIN, Liebigs Ann. Chem. **450**, 219 [1926].

²⁴⁾ E. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. **267**, 254 [1892]; J. BERTHEAUME, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **150**, 1063 [1910], C. **1910** II, 110.