

Klaus Weinges und Rolf Spänig

Kondensierte Ringsysteme, I

## Synthesen von 3.7-Dihetero-bicyclo[3.3.0]octanen<sup>1)</sup>

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 22. März 1968)

Die Synthesen des 3.7-Dioxa- (**7**), des 3.7-Diaza- (**13**) und des 3.7-Dithia-bicyclo[3.3.0]octans (**15**) werden beschrieben. Derivate von **7** kommen in der Natur z. B. als Pinoresinol, Sesamin und Syringaresinol vor. Theoretisch sind von den 3.7-Dihetero-bicyclo[3.3.0]octanen eine *cis*- und eine *trans*-Form denkbar, von denen wir aber nur die *cis*-Isomeren erhalten haben.

Der Grundkörper von zwei miteinander kondensierten fünfgliedrigen Ringen ist das Bicyclo[3.3.0]octan, das von *Linstead* et al.<sup>2,3)</sup> synthetisiert und in einer *cis*- (**1**) und *trans*-Form (**2**) erhalten werden konnte. Die *trans*-Molekel **2** besitzt eine beträchtliche Spannung, was aus der hohen Verbrennungswärme hervorgeht. Versuche, von



den 3.7-Dihetero-bicyclo[3.3.0]octanen die *trans*-Isomeren herzustellen, führten zu keinem Ergebnis. In allen Fällen erhielten wir nur die *cis*-Verbindungen. Auch die natürlichen Derivate des 3.7-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octans, die sogenannten Bis-epoxy-lignane<sup>4)</sup>, kommen nur in der *cis*-Konfiguration vor<sup>5)</sup>.

### 3.7-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octan

Der einfachste Weg, um das 3.7-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octan (**7**) herzustellen, schien die direkte Reduktion des schon bekannten 2.3-Bis-hydroxymethyl-bernsteinsäure-

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteil.: *K. Weinges* und *R. Spänig*, *Chem. Commun.* **1966**, 9.

<sup>2)</sup> *R. P. Linstead* und *A. H. Cook*, *J. chem. Soc. [London]* **1934**, 945.

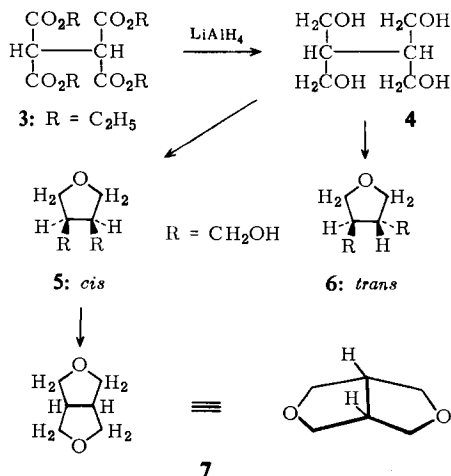
<sup>3)</sup> *R. P. Linstead* und *J. W. Barret*, *J. chem. Soc. [London]* **1935**, 436.

<sup>4)</sup> *K. Freudenberg* und *K. Weinges*, *Tetrahedron [London]* **15**, 115 (1961).

<sup>5)</sup> *K. Weinges* und *R. Spänig*, in: *Organic Substances of Natural Origin*, Vol. 1: *Oxidative Coupling of Phenols*, hrsg. von *W. I. Taylor* und *A. R. Battersby*, S. 323, Marcel Dekker Inc., New York 1967.

dilactons<sup>6)</sup> zu sein. Die Reduktion von Lactonen zu den entsprechenden Äthern ist an einer Anzahl von Beispielen beschrieben worden<sup>7)</sup>. **7** läßt sich aber nicht nach den in der Literatur angegebenen Vorschriften aus dem Bis-hydroxymethyl-bernsteinsäure-dilacton erhalten.

Auch der Anbau eines zweiten Tetrahydrofuranringes an das sehr leicht erhältliche 2.5-Dihydro-furan<sup>8)</sup> führte nicht zu dem gesuchten Produkt **7**. Die einzige bisher zum Erfolg führende Synthese ist in dem folgenden Formelschema angegeben:



**3** wurde zuerst aus Natriummalonsäure-diäthylester mit Jod hergestellt<sup>9)</sup>. Durch Anwendung von Brom konnte die Ausbeute gesteigert werden. Der Ester **3** ist im Gegensatz zur entsprechenden Äthan-tetracarbonsäure eine sehr beständige Verbindung. **3** wurde mit  $\text{LiAlH}_4$  zu der von uns kurz „Tetrol“ genannten Verbindung **4** reduziert. Nach Reihenuntersuchungen wird die beste Ausbeute an **4** dann erhalten, wenn **3** mit der doppelten der berechneten Menge  $\text{LiAlH}_4$  umgesetzt wird. **4** wird schließlich durch säurekatalysierte Dehydratisierung in das 3.7-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octan (**7**) übergeführt. Die Ausbeute beträgt 42%. Sie ist gut, wenn man bedenkt, daß in der ersten Stufe der Wasserabspaltung zum Tetrahydrofuran-derivat die *cis-trans*-Isomeren **5** und **6** entstehen und **7** sich nur aus dem *cis*-Isomeren **5** bilden kann. Das *trans*-Isomere **6** wurde als Nebenprodukt isoliert und als Bis-[*N*-phenyl-carbamidsäureester] charakterisiert. Eine Wasserabspaltung von **6** in das entsprechende *trans*-3.7-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octan gelang nicht.

**7** ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 173° siedet und ähnliche Lösungsmiteigenschaften wie das Dioxan besitzt. Seine Konstitution wurde durch die Analyse, durch

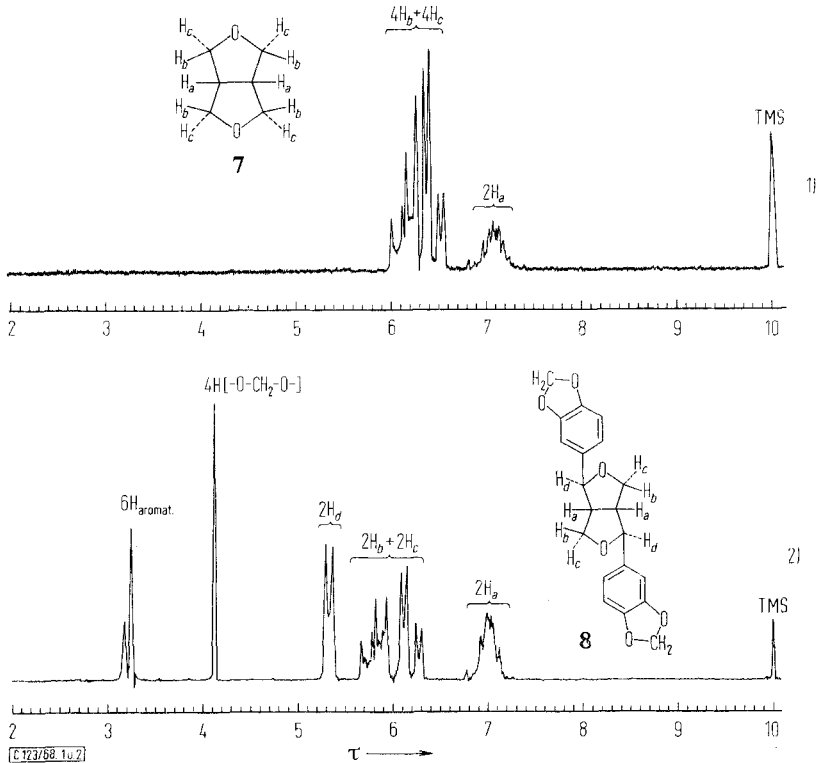
<sup>6)</sup> K. Freudenberg und H. Dietrich, Chem. Ber. **86**, 10 (1953).

<sup>7)</sup> G. R. Pettit und T. R. Kasturi, J. org. Chemistry **26**, 4557 (1961).

<sup>8)</sup> W. Reppe und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **596**, 111 (1959).

<sup>9)</sup> C. A. Bischoff und C. Rach, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 2781 (1884).

das Massenspektrum und vor allem durch das NMR-Spektrum bewiesen (Abbild. 1). Abbild. 2 zeigt zum Vergleich das NMR-Spektrum des Sesamins (8), dessen Konstitution durch Synthese bewiesen wurde<sup>10</sup>). In beiden Abbildd. erscheint bei  $\tau$  ca. 7 ein Multiplett für die tertiären Protonen an den mittelständigen C-Atomen von 7 und 8.



Abbildd. 1 und 2. 60-MHz-NMR-Spektren von  
1) 3,7-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octan (7) und 2) (+)-Sesamin (8)

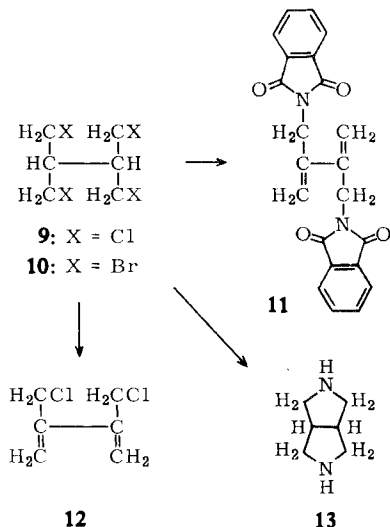
Bei  $\tau$  6.20 und 6.47 sowie 5.81 und 6.17 befinden sich je zwei Dubletts mit den gleichen Kopplungskonstanten für die zu den mittelständigen in *syn*- ( $0^\circ$ ) und *anti*-Stellung ( $180^\circ$ ) stehenden Protonen. Die durch Integration ermittelten Intensitäten bestätigen das Protonenverhältnis. Zusätzlich treten in Abbild. 2 die aromatischen ( $\tau$  3.2), die Methylendioxy- ( $\tau$  4.11) und die Benzyl-Protonen ( $\tau$  5.33) auf. Es sei hervorgehoben, daß man das NMR-Spektrum des 3,7-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octans (7) nur mit dem des Sesamins (8) vergleichen kann und nicht mit denen des Epi- bzw. Diasesamins<sup>5)</sup>. Der Grund hierfür ist in der Konformation der diastereomeren Sesamine

<sup>10</sup>) K. Freudenberg und E. Fischer, Chem. Ber. **89**, 1230 (1956).

zu suchen. Beim Sesamin (**8**) selbst liegen die beiden Piperonylkerne in äquatorialer Lage und beeinflussen nicht die Protonen des Mittelstückes, während bei axial stehenden Piperonylkerne der diastereomeren Epi- und Diasesamine die chemischen Verschiebungen der aliphatischen Protonen beträchtlich verändert werden.

### 3.7-Diaza-bicyclo[3.3.0]octan

Die Synthese des 3.7-Diaza-bicyclo[3.3.0]octans (**13**) sollte analog der zu **7** führenden aus dem 1.1.2.2-Tetrakis-aminomethyl-äthan durch Ammoniakabspaltung ausgeführt werden. Alle Versuche, das dem „Tetrol“ **4** entsprechende „Tetramin“ herzustellen, führten zu keinem Ergebnis. Als Ausgangsverbindung diente das aus **4** hergestellte 1.1.2.2-Tetrakis-chlormethyl-äthan (**9**). Die Umsetzungen von **9** führten zu Butadienderivaten; mit Phthalimidkalium zu **11** und mit Natriumamid in Tetrahydrofuran zu **12**. Die Konstitution von **11** und **12** wurde durch IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch verschiedene Reaktionen aufgeklärt, die im experimentellen Teil beschrieben werden.

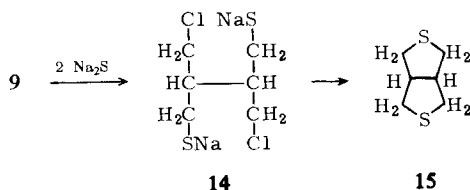


Zum Ergebnis führte schließlich die Umsetzung des „Tetrachlorids“ **9** mit Ammoniak im Autoklaven bei 200° (4 Stdn.). Das erhaltene reine **13** wurde als Pikrat und als 3.5-Dinitro-benzoyl-Derivat charakterisiert.

### 3.7-Dithia-bicyclo[3.3.0]octan

Analog der Herstellung von Thioäthern aus Alkylhalogeniden mit Alkalisulfiden wurde das 1.1.2.2-Tetrakis-chlormethyl-äthan (**9**) mit Natriumsulfid umgesetzt. Als Zwischenprodukt entsteht **14**, das intramolekular mit dem noch unveränderten Halogen zu 3.7-Dithia-bicyclo[3.3.0]octan (**15**) reagiert (Ausb. 16%).

Das NMR-Spektrum der farblosen kristallinen Substanz zeigt nur eine Bande bei  $\tau$  7.3, die in Übereinstimmung mit anderen cyclischen Schwefelverbindungen steht,



wie z. B. dem Tetrahydrothiophen mit  $\tau$  7.2. Die gleiche chemische Verschiebung der dem Heteroatom benachbarten Protonen und der mittelständigen tertiären Protonen ist auf die geringere Elektronegativität des Schwefels gegenüber Sauerstoff zurückzuführen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Förderung der Arbeit aufrichtig gedankt.

## Beschreibung der Versuche

### 3.7-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octan (7)

*Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester (3)*: Die Vorschrift von *Bischoff* und *Rach*<sup>9)</sup> wurde zwecks besserer Ausbeute wie folgt abgeändert: Eine Lösung von 560 g frisch dest. *Malonsäure-diäthylester* in 1 l absol. Äther wird unter kräftigem Rühren bei 20° zu einer Lösung von 80.5 g *Natrium* in 1.7 l absol. Äthanol getropft. Unter Kühlung (Methanol/CO<sub>2</sub>) werden bei 5–20° 280 g *Brom* zugetropft. Anschließend soll der Kolbeninhalt weiß sein. Nach 1 stdg. Rühren wird der Kolben mit dest. Wasser aufgefüllt und im Scheidetrichter die organische Phase abgetrennt. Der wäbr. Anteil wird noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit der organischen Phase vereint und nach Trocknen mit Natriumsulfat auf dem Wasserbad auf die Hälfte eingedampft. Aus der Lösung kristallisiert nach Abkühlen auf 0–5° **3** aus. Nach Absaugen wird die Mutterlauge i. Vak. auf ca. 1 l eingeeengt und gekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt. Dabei wird der Ester jeweils mit dest. Wasser halogenfrei gewaschen. Aus Äthanol farblose Kristalle. Ausb. 415 g (75%), Schmp. 72°.

*1.1.2.2-Tetrakis-hydroxymethyl-äthan (4)*: Zu einer Suspension von 70 g *LiAlH<sub>4</sub>* in 750 ccm absol. Äther tropft man unter guter Kühlung (Methanol/CO<sub>2</sub>) eine Lösung von 130 g **3** in 1125 ccm absol. Äther zu. Durch intensives Rühren muß eine Klumpenbildung vermieden werden. Je nach der Zutropfgeschwindigkeit siedet der Äther des Reaktionsgemisches. Nach Beendigung der Zugabe wird 2–4 Stdn. unter Rückfluß gekocht.

Nach 24 stdg. Rühren werden dem gekühlten Reaktionsgemisch (Eis/Kochsalz) unter Rühren 67 ccm Wasser und 200 ccm Äthanol zugegeben. Dann wird mit 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert. Man saugt die anorganischen Salze ab und kocht sie dreimal mit je 1.5 l Wasser aus. Als Rückstand verbleiben nach dem Trocknen 213 g. Das Waschwasser wird mit dem Filtrat der Reaktionslösung vereinigt und unter vermindertem Druck bis auf die Hälfte eingedampft. Die wäbr. Lösung wird mit 3 g A-Kohle (30 Min. Rühren bei 50–60°) geklärt und bis zur Trockne i. Vak. eingedampft. Als Rückstand erhält man ca. 112 g, die viermal mit je 150 ccm n-Butanol ausgekocht werden. Beim Abkühlen erhält man 31 g **4**. Farblose Kristalle, Schmp. 105–108°. Nach Eindampfen der Mutterlauge erhält man 42 g eines zähen Öls, aus dem nach längerem Stehenlassen unter Feuchtigkeitsausschluß weiteres **4** auskristallisiert. Gesamtausb. 45.2 g (73%). Zur vollständigen Reinigung läßt sich das Produkt aus Methanol umkristallisieren (3 g **4** in 8 ccm), Schmp. 110°.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (150.2) Ber. C 47.98 H 9.39

Gef. C 48.13 H 9.15 Mol.-Gew. 150 (massenspektrometr.)

*Tetrakis-[N-phenyl-carbamidsäureester]* von **4**: 522 mg **4** und 2 g *Phenylisocyanat* werden in einem trockenen Kolben auf dem Ölbad langsam erhitzt. Bei einer Ölbadtemperatur von 120° löst sich **4** langsam. Man hält 10 Min. bei 140°; dabei entsteht ein Kristallbrei. Nach dem Abkühlen wird mit 20 ccm trockenem Benzol aufgenommen, die Kristalle werden abgesaugt und mit Wasser sowie Äthanol gewaschen. Farblose Kristalle aus Eisessig. Schmp. 213–214°, Ausb. 1.67 g (82%).

$C_{34}H_{34}N_4O_8$  (626.6) Ber. C 65.16 H 5.46 N 8.94 Gef. C 65.27 H 5.27 N 9.17

*3.5.9.11-Tetraoxa-4.10-disulfa-bicyclo[5.5.0]dodecan-S.S'-dioxid* (cyclischer Schwefligsäureester von **4**): Zu 5 ccm reinem *Thionylchlorid* werden 800 mg **4** gegeben. Die Reaktion beginnt sofort unter Abspaltung von HCl. Zur vollständigen Umsetzung wird noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, eingedampft, das überschüss. Thionylchlorid durch dreimaliges Abdampfen mit Benzol entfernt und der Rückstand in 35 ccm Äthanol gelöst. Im Kühlschrank scheiden sich farblose Kristalle ab. Ausb. 245 mg (30%). Schmp. 232°.

$C_6H_{10}O_6S_2$  (242.2) Ber. C 29.75 H 4.13 N 26.44 Gef. C 29.73 H 3.94 N 26.40

*Tetranitrat* von **4**: 464 mg **4** werden in 5 ccm konz. *Salpetersäure* gelöst und auf 15° abgekühlt. Nach Zugabe von 5 ccm auf 5° gekühlter *Schwefelsäure* bildet sich ein gelblich-weißer Kristallbrei. Nach 1 Stde. Stehenlassen bei Raumtemp. wird mit 50 ccm Eiswasser versetzt und filtriert. Farblose Kristalle aus Äthanol. Ausb. 780 mg (76%), Schmp. 79°.

$C_6H_{10}N_4O_{12}$  (330.3) Ber. C 21.81 H 3.03 Gef. C 21.51 H 2.89

Der N-Wert fiel immer etwas zu tief aus, da die Substanz beim Verbrennen verpufft.

*3.7-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octan* (**7**): In einen Spitzkolben gibt man 13 g **4** und versetzt mit 1 ccm 20proz. *Schwefelsäure*. Bei Normaldruck wird langsam bis zu einer klaren Schmelze erhitzt (ca. 140°), wobei man für eine gute Durchmischung sorgt. Nach Abkühlen und Zugabe eines Siedesteines wird im Ölbad bei Wasserstrahlvak. langsam auf 120–140° Ölbadtemp. erhitzt. Erst wenn kaum noch etwas überdestilliert, wird langsam weiter erhitzt, bis alles übergegangen ist. In der gekühlten Vorlage befindet sich ein Gemisch aus Wasser, **7** und *trans-3.4-Bis-hydroxymethyl-tetrahydrofuran* (**6**). Im Kolben darf sich nicht mehr als 1 g polymerer Rückstand befinden, andernfalls wurde zu schnell erhitzt.

Das Destillat wird mit 100 ccm Äther geschüttelt, die Ätherschicht abgetrennt und zunächst mit Kaliumcarbonat und anschließend mit Natrium über Nacht getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird i. Vak. fraktioniert. Bei 69–70°/14 Torr geht reines **7** über. Sdp.<sub>760</sub> 173°, Ausb. 5.5 g (42%).

$C_6H_{10}O_2$  (114.1) Ber. C 63.15 H 8.77

Gef. C 63.44 H 8.53 Mol.-Gew. 114 (massenspektrometr.)

*trans-3.4-Bis-hydroxymethyl-tetrahydrofuran* (**6**): Die vorstehend erhaltene wäbr. Phase wird i. Vak. über eine kleine Kolonne destilliert. Man erhält folgende Fraktionen: Sdp.<sub>15</sub> 30–50°, 1.3 g, Sdp.<sub>15</sub> 55–68°, 0.6 g, Sdp.<sub>0.3</sub> 125–128°, 5.3 g. Die dritte Fraktion wird nochmals bei Sdp.<sub>0.1</sub> 112° destilliert. Ausb. 3.2 g.

$C_6H_{12}O_3$  (132.1) Ber. C 54.54 H 9.09 Gef. C 54.44 H 8.97

*Bis-[N-phenyl-carbamidsäureester]* von **6**: 422 mg **6** und 840 mg *Phenylisocyanat* werden nach gründlicher Mischung im Ölbad 10 Min. auf 160° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Wasser behandelt, das Produkt abgesaugt und nach Trocknen aus 40 ccm 50proz. Essigsäure (A-Kohle) umkristallisiert. Farblose Kristalle, Ausb. 800 mg (63%), Schmp. 128°.

$C_{20}H_{22}N_2O_5$  (370.4) Ber. C 64.86 H 5.94 N 7.57 Gef. C 64.48 H 6.09 N 7.72

### 3.7-Diaza-bicyclo[3.3.0]octan (13)

1.1.2.2-Tetrakis-chlormethyl-äthan (9): Zu 25 g **4** und 2 ccm absol. *Pyridin* werden unter Rühren 88 g *Thionylchlorid* so zugegeben, daß die Masse lebhaft reagiert, aber die Temp. von 95° nicht übersteigt. Nach Abklingen der Reaktion erhöht man die Temp. 1 Stde. auf 120°, läßt dann abkühlen, setzt Eis zu und saugt die abgeschiedenen Kristalle ab. Farblose Blättchen aus Methanol. Ausb. 22 g (59%), Schmp. 52–53°.

$C_6H_{10}Cl_4$  (223.9) Ber. C 32.14 H 4.16 Cl 63.35 Gef. C 32.32 H 4.54 Cl 63.19

1.1.2.2-Tetrakis-brommethyl-äthan (10): Wie vorstehend aus 50 g **4**, 3 ccm absol. *Pyridin* und 305 g *Thionylbromid*. Bei der Zugabe von Eis fällt **10** nicht aus, sondern wird aus der wäßr. Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wird fraktioniert destilliert. Die bei 140–152°/0.4 Torr erhaltene Fraktion kristallisiert. Die Kristalle werden von der Flüssigkeit getrennt und nochmals destilliert. Sdp.<sub>0.4</sub> 141–147°. Farblose Kristalle, die aus Petroläther umkristallisiert werden können. Ausb. 13 g (10%), Schmp. 88–89°.

$C_6H_{10}Br_4$  (401.7) Ber. C 17.94 H 2.49 Br 79.60 Gef. C 17.89 H 2.62 Br 78.89

2.3-Bis-phthalimidomethyl-butadien-(1.3) (11): 35 g **9** in 780 ccm Dimethylformamid werden mit 116 g *Phthalimid-kalium* versetzt. Nach 19 Stdn. Rühren bei 80° läßt man auf Raumtemp. abkühlen und saugt vom Ungelösten ab. Durch Wasser wird das Kaliumchlorid herausgelöst und das zurückbleibende Produkt **11** aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 42 g (72%), Schmp. 250°.

$C_{22}H_{16}N_2O_4$  (372.4) Ber. C 71.00 H 4.30 N 7.54  
Gef. C 70.68 H 4.54 N 7.71 Mol.-Gew. 372 (massenspektrometr.)

2.3-Bis-aminomethyl-butadien-(1.3)-dihydrochlorid: 35 g **11** werden mit 10 g *Hydrazinhydrat* und 100 ccm Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. In demselben Maße, wie der Niederschlag ausfällt, werden nach und nach weitere 300 ccm Äthanol zugegeben. Man kühlt auf 0° ab, setzt 30 ccm konz. *Salzsäure* zu und rührt 1/2 Stde. Der Niederschlag wird abgesaugt und viermal mit absol. Äthanol ausgewaschen. Man dampft die vereinigten Filtrate ein, behandelt den Rückstand mit 100 ccm Wasser und saugt das ungelöste Produkt ab. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Eisessig/Wasser/Dioxan umkristallisiert. Farblose Kristalle. Zers.-P. über 300°.

$C_6H_{14}N_2Cl_2$  (185.1) Ber. C 38.59 H 7.63 Cl 38.33 N 15.14  
Gef. C 38.99 H 7.63 Cl 38.62 N 15.04

*Bis-[3.5-dinitro-benzoyl]-Derivat des 2.3-Bis-aminomethyl-butadiens-(1.3)*: 24 g *2.3-Bis-aminomethyl-butadien-dihydrochlorid* werden mit überschüss. 50proz. *Kaliumhydroxid*-Lösung versetzt und anschließend mehrmals ausgeäthert. Nach Trocknen der vereinigten Auszüge über Natriumsulfat wird eingedampft. Man erhält 4.2 g eines Öls, das fraktioniert destilliert wird. Das *2.3-Bis-aminomethyl-butadien-(1.3)* geht bei 105–108°/25 Torr über. 50 mg des freien Diamins werden mit einer äthanol. Lösung von 110 mg *3.5-Dinitro-benzoesäure* umgesetzt. Beim Stehenlassen kristallisieren 120 mg rohes *3.5-Dinitro-benzoyl-Derivat* aus. Kristalle aus Äthanol/Wasser. Schmp. 203–204°.

$C_{20}H_{20}N_6O_{12}$  (536.4) Ber. C 44.81 H 3.76 N 15.56 Gef. C 44.57 H 3.72 N 15.93

2.3-Bis-chlormethyl-butadien-(1.3) (12): 35.5 g **9** in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran versetzt man mit einem großen Überschuß an fein zerriebenem *Natriumamid* und kocht unter kräftigem Rühren 20 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, der Rückstand dreimal mit absol. Tetrahydrofuran gewaschen, und die vereinigten Tetrahydrofuran auszüge werden eingedampft. Es verbleiben 13.8 g einer gelbroten Flüssigkeit, die i. Vak. fraktioniert

destilliert wird. **12** geht bei 80–90°/14 Torr über. Zur vollständigen Reinigung wird noch zweimal bei 92–93°/25 Torr destilliert. Ausb. 7.5 g (32%).

$C_6H_8Cl_2$  (151.0) Ber. C 48.00 H 5.34 Cl 46.67 Gef. C 47.85 H 5.43 Cl 47.31

*3.7-Diaza-bicyclo[3.3.0]octan (13)*: Zu einer Lösung von 64 g **9** in 1.6 l Methanol in einem Autoklaven werden 400 ccm flüssiges *Ammoniak* gegeben und das Reaktionsgemisch 4 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen läßt man überschüss. *Ammoniak* abdampfen und destilliert das Methanol über eine kleine Kolonne. Der zum Teil kristalline Rückstand wird mit wenig absol. Äthanol verrieben und das nicht gelöste Ammoniumchlorid abgesaugt. Nach Abdampfen des Alkohols verbleiben 55.3 g eines braunen Öls, das mit 150 ccm 50proz. Kaliumhydroxidlösung versetzt wird. Die organische Phase trennt man ab und extrahiert die wäbr.-alkalische Phase dreimal mit Tetrahydrofuran. Die vereinigten organischen Phasen werden über Kaliumhydroxid getrocknet und anschließend fraktioniert destilliert. Man erhält bei 40–70°/0.8 Torr eine Fraktion, die nach zweimaligem Fraktionieren aus reinem **13** besteht. Ausb. 5.2 g (16%). Sdp.<sub>0.7</sub> 56–60°.

$C_6H_{12}N_2$  (112.2) Ber. C 64.28 H 10.80 N 24.93

Gef. C 64.04 H 10.99 N 23.88 Mol.-Gew. 112 (massenspektrometr.)

*Bis-[3.5-dinitro-benzoyl]-Derivat von 13*: 112 mg **13** in 5 ccm Äthanol werden mit einer konz. äthanol. Lösung von 4.4 mg *3.5-Dinitro-benzoesäure* versetzt. Der nach einiger Zeit ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und in 5 ccm siedendem Äthanol durch Zugabe von wenig Wasser in Lösung gebracht. Beim Erkalten fallen schwachgelbe Blättchen aus. Schmp. 267–268°.

$C_{20}H_{20}N_6O_{12}$  (536.5) Ber. C 45.07 H 3.94 N 15.83 Gef. C 44.81 H 3.76 N 15.68

*Pikrat von 13*: Die Lösung von 112 mg **13** in 5 ccm Äthanol wird mit 458 mg einer konz. *Pikrinsäure*-Lösung versetzt. Der beim Stehenlassen gebildete Niederschlag wird aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 270–272° (Zers.).

$C_6H_{14}N_2$  2  $C_6H_2N_3O_7$  (570.4) Ber. C 37.93 H 3.18 N 19.66 Gef. C 38.32 H 3.56 N 19.73

*3.7-Dithia-bicyclo[3.3.0]octan (15)*: In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer werden 96 g *Natriumsulfid* in 67 ccm Wasser und 14 ccm Methanol gelöst. Man setzt 20 g **9** zu und kocht unter sehr kräftigem Rühren 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird dreimal ausgeäthert, die vereinigten Ätherphasen werden mit 10proz. Natronlauge und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Calciumchlorid wird der Äther fast bis zur Trockne abgedampft. Es scheidet sich ein farbloses, fein kristallines Produkt ab. Kristalle aus Äthanol. Ausb. 2.1 g (16%) **15**. Schmp. 158–159°.

$C_6H_{10}S_2$  (146.2) Ber. C 49.31 H 6.85 S 43.83 Gef. C 49.32 H 6.99 S 44.00

[123/68]