

barer Häufigkeit die Masse des Dithiacarbens (2a) ( $m/e = 116$ ) [6]. Das ist unseres Wissens der erste massenspektrometrische Nachweis eines derartigen Carbens.

Eingegangen am 19. März 1965 [Z 948]

[1] (1a), (1b): A. Lüttringhaus, H. Berger u. H. Prinzbach, Tetrahedron Letters, im Druck; (1c): D. Leaver, W. A. H. Robertson u. D. M. McKinnon, J. chem. Soc. (London) 1962, 5104.

[2] R. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 80, 3719 (1958); H. W. Wanzlick u. H. J. Kleiner, Angew. Chem. 75, 1204 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 65 (1964); H. Quast u. S. Hünig, Angew. Chem. 76, 989 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 800 (1964); H. Balli, Angew. Chem. 76, 995 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 809 (1964).

[3] P. Haake u. W. B. Miller, J. Amer. chem. Soc. 85, 4044 (1963); H. A. Staab, M. Th. Wu, A. Mannschreck u. G. Schwalbach, Tetrahedron Letters 1964, 845.

[4] R. A. Olofson, W. R. Thompson u. J. S. Michelman, J. Amer. chem. Soc. 86, 1865 (1964).

[5] W. R. H. Hurttley u. S. Smiles, J. chem. Soc. (London) 1926, 2263.

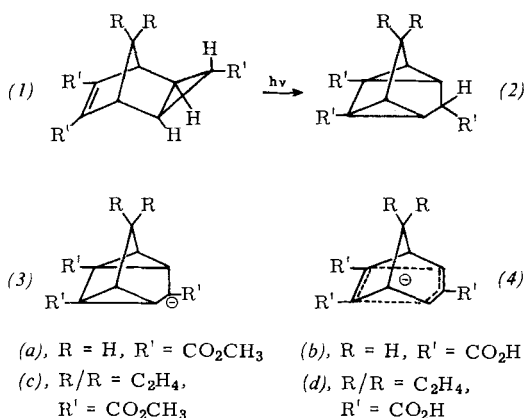
[6] Das Massenspektrum wurde von Dr. J. Seibl, ETH Zürich, aufgenommen.

### Photochemische Isomerisierung des Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octen-Systems, eines Homovinylcyclopropan-Systems

Von Doz. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. W. Eberbach und Dipl.-Chem. G. von Veh

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Die exo-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octen-Derivate (1a),  $K_p = 136$  bis  $140^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr, (1b),  $F_p = 235^\circ\text{C}$ , (1c),  $F_p = 80,5^\circ\text{C}$  und (1d),  $F_p = 240-241^\circ\text{C}$ , lassen sich photochemisch (Hanau-Q-81-Lampe; Uviol-Filter) zu den Tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-Verbindungen (2a)–(2d) isomerisieren [1]. Während bei der Belichtung der Ester [(1a):  $\lambda_{\max} = 230,2 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 6770$ ); (1c) 240,8 (5170)] [3] die Verbindungen (2a) und (2c) in höchstens 40 % Ausbeute neben mindestens drei weiteren Produkten gebildet werden, verläuft die Valenzisomerisierung der Säuren [(1b):  $\lambda_{\max} = 254,3 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 6700$ ); (1d) 261,5 (5330)] [4] weitgehend (mindestens 90 %) einheitlich [5].



(2a):  $F_p = 59^\circ\text{C}$ ; IR: keine C=C-Valenzschwingungsbande; UV(Äthanol): Endabsorption ( $\epsilon_{220 \text{ m}\mu} = 440$ ); NMR (CCl<sub>4</sub>): 6,25  $\tau$ ; 6,34 [CH<sub>3</sub>O; (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>]; 7,27 (1H, S); 7,5–8,5 (6H, M); Molgewicht 280 (Massenspektrum [6]).  
(2b):  $F_p = 228^\circ\text{C}$ .

(2c):  $F_p = 92,5^\circ\text{C}$ ; IR: keine C=C-Valenzschwingungsbande; UV (Äthanol): Endabsorption ( $\epsilon_{220 \text{ m}\mu} = 570$ ); NMR (CCl<sub>4</sub>): 6,25  $\tau$ ; 6,31 [CH<sub>3</sub>O; (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>]; 7,05 (1H, S); 7,98 (4H, AB-Spektrum;  $\delta_A - \delta_B = 46,5 \text{ Hz}$ ;  $J_{AB} = 9,0 \text{ Hz}$ ); 9,33 (4H, S); Molgewicht 306 (Massenspektrum [6]).  
(2d):  $F_p = 244-245^\circ\text{C}$ .

Die Tetracyclen (2a) und (2c) sind thermisch sehr stabil; bis  $250^\circ\text{C}$  beobachtet man weder Isomerisierung noch Fragmentierung. Die Massenspektren [6] (CEC 21–103C; Temperatur des Einlaßsystems:  $125^\circ\text{C}$ ; Temperatur der Ionenquelle:  $250^\circ\text{C}$ ) der valenzisomeren Paare (1)/(2) sind sich in der Häufigkeitsverteilung der Massenzahlen weitgehend gleich [7]. Das aus (2a) mit Natriummethylat erzeugte Carbanion (3a) liefert bei der Reaktion mit Methanol mindestens vier Produkte (Mengenverhältnis ca. 68:18:13:1), mit deren Strukturaufklärung wir beschäftigt sind.

Das Carbanion (3a) läßt sich formal als nicht-klassisches Bishomocyclopentadienyl-Anion (4a) beschreiben [8]. Verbindungen vom Typ (2) sind also Systeme, die das Studium solcher nicht-klassischen Anionen gestatten.

Eingegangen am 19. März 1965 [Z 949]

[1] Das unsubstituierte Tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan (2a), R'=H, sowie dessen 7-Methoxycarbonyl-Derivat sind durch Bestrahlung der entsprechenden exo-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octen-Verbindungen [2] nicht direkt zugänglich; die Möglichkeit der photosensibilisierten Energieübertragung wird gegenwärtig untersucht.

[2] G. v. Vehl, Dissertation, Universität Freiburg/Brsg., 1965; R. R. Sauers u. P. E. Sonnet, Chem. and Ind. 1963, 786; Tetrahedron 20, 1029 (1964).

[3] 1 g Ester/300 ml Äther,  $5^\circ\text{C}$ , Bestrahlungsdauer: 3 Std.

[4] 1 g Säure/300 ml Wasser,  $5^\circ\text{C}$ , Bestrahlungsdauer: 6,5 Std.

[5] Bemerkenswerterweise verläuft die Photoisomerisierung der (1b) und (1d) entsprechenden endo-Verbindungen in Wasser mit weit geringerer Spezifität; neben den zu (2) in 7-Stellung epimeren Tetracyclen entsteht in vergleichbarer Ausbeute ein zweites, noch nicht identifiziertes Produkt.

[6] Die Massenspektren wurden von Dr. W. Benz, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, aufgenommen.

[7] Z. Dolejšek, V. Hanuš u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 74, 902 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 598 (1962).

[8] S. Winstein, P. Bruck, P. Radlick u. R. Baker, J. Amer. chem. Soc. 86, 1867 (1964); N. A. Le Bel, A. G. Phillips u. R. N. Liesemer, J. Amer. chem. Soc. 86, 1876 (1964).

### (Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucos-2-yl)-carbodiimide

Von Dr. J. C. Jochims

Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,  
Institut für Chemie, Heidelberg

(1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucos-2-yl)-thioharnstoffe [1] liegen sich mit gelbem HgO zu nicht mutarotierenden, sehr stabilen (1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucos-2-yl)-carbodiimiden entschweifeln. Wir schüttelten 5 g des Thioharnstoffs mit 2,5 Moläquiv. HgO (DAB 6, Merck) in 50 ml CHCl<sub>3</sub> + 25 ml CS<sub>2</sub> bei Zimmertemperatur, bis die Suspension, oft erst nach 20–30 Std., schwarz war. Die filtrierte Lösung wurde eingedampft und der verbleibende Sirup aus Äther/Benzin [(1) aus Benzol/Benzin, (5) aus Äthanol/Benzin] kristallisiert. Die Struktur der Carbodiimide ergibt sich aus den IR-Spektren und für (2) aus der Hydrierung zur Formamidin-Stufe [2].

Lediglich das symmetrische Carbodiimid (1) kristallisiert erst im Laufe vieler Wochen im Eisschrank. Es wird nach

(1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucos-2-yl)-carbodiimide, R–N=C=N–R'

	R'	$F_p$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$[\alpha]_D^{20}$ [a]	Ausb. [%]
(1)	1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucos-2-yl [3]	ab 72	25,4°	89
(2)	p-Tolyl	62–64	25,7°	62
(3)	Cyclohexyl	78–79	17,4°	93
(4)	Benzyl	72–73	19,9°	88
(5)	Fluoren-9-yl (Zers.)	171–172	9,0°	83
(6)	Diphenylmethyl	95–97	11,5°	87

[a] c = 1 in Dimethylformamid.

12-stdg. Kochen in Benzol mit 1 Moläquiv. 1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucosamin unverändert zurückgewonnen. Ein trisubstituiertes Guanidin bildet sich nicht.

Bei der Bildung von (2) entsteht N-(1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucos-2-yl)-N'-(p-tolyl)-harnstoff als Nebenprodukt.

Die Entschwefelung von N-(1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucos-2-yl)-N'-hydroxy-N'-cyclohexylthioharnstoff [1] ergab in 90-proz. Ausbeute das Carbodiimid (3) und elementaren Schwefel. Intermediär gebildetes Carbodiimid-N-oxyd scheint danach nicht umgesetztes Ausgangsmaterial zu oxydieren [4]. N-(1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucos-2-yl)-N''-phenylthiosemicarbazid läßt sich mit HgO nicht zu einem Aminocarbodiimid entschweifeln.

Eingegangen am 18. März 1965 [Z 939]

[1] J. C. Jochims u. A. Seeliger, Tetrahedron, im Druck.

[2] J. C. Jochims, Chem. Ber., im Druck.

[3] Das analoge Bis-(tetraacetyl- $\beta$ -D-glucos-1-yl)-carbodiimid wurde kürzlich beschrieben: A. Messmer, J. Pintér u. F. Szegő, Angew. Chem. 76, 227 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964).

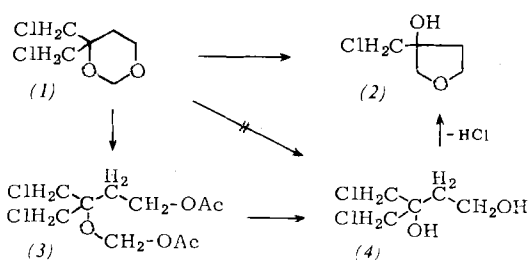
[4] E. Schmidt u. M. Seefelder, Liebigs Ann. Chem. 571, 83 (1950).

## Synthese und Polymerisation von 1.5-Dioxaspiro[2.4]heptan

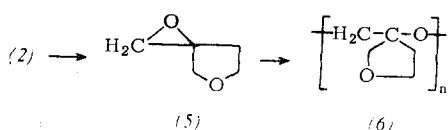
Von Dr. E. Steinger

Battelle-Institut, Frankfurt/Main

Erhitzt man 4.4-Bis-(chlormethyl)-m-dioxan (1) [1] mit 5 Gew.-% konz.  $H_2SO_4$  in Äthanol im Bombenrohr auf 120°C (5 Std.), so entsteht mit 73% Ausbeute 3-Chlormethyl-3-hydroxytetrahydrofuran (2),  $K_p = 109,5^\circ C$ ,  $n_D^{20} = 1,4868$ . Ein anderer Weg zur Synthese von (2) besteht in der Umsetzung von (1) mit Essigsäureanhydrid (Molverhältnis 1:7 in Gegenwart von 10 Gew.-% konz.  $H_2SO_4$  bezogen auf (1), 2 Std. 100°C, Zusatz von Natriumacetat, Filtrieren und Destillieren) zum 3.3-Bis-(chlormethyl)-1.5-diacetoxy-2-oxapentanon (3),  $K_p = 135-137^\circ C/0,9$  Torr, Ausbeute 83%. Dieses gibt bei der Alkoholyse (12 Std. Rückfluß in überschüssigem Äthanol unter Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure) 4-Chlor-3-chlormethylbutan-1.3-diol (4),  $K_p = 90^\circ C/10^{-3}$  Torr (Molekulardestillation), Ausbeute 76%, das beim Erhitzen auf 160°C quantitativ in (2) übergeht. Es war nicht möglich, (4) direkt aus (1) zu erhalten.



Aus (2) erhält man mit NaOH oder Na-tert.-butylat (Molverhältnis 1:1,1) in Äther bei 20–30°C mit über 80% Ausbeute 1.5-Dioxaspiro[2.4]heptan (5),  $K_p = 46^\circ C/14$  Torr,  $n_D^{20} = 1,4423$ . Mit den bei der Epoxyd-Polymerisation üblichen Katalysatoren [z.B.  $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ ] polymerisiert (5) in  $CH_2Cl_2$  zu einem Polyglykol (6), das je nach Molekulargewicht ein viscoses Öl oder ein niedrig schmelzendes Harz ist.



Die Verbindung (5) kann auch mit Äthylenoxyd oder Propylenoxyd copolymerisiert werden.

Eingegangen am 23. März 1965 [Z 957]

[1] Die Verbindung (1) erhält man aus 3-Chlor-2-chlormethylpropen und Formaldehyd (Molverhältnis 1:3) in 80-proz.  $H_2SO_4$  nach einer Prins-Reaktion [2] mit 68% Ausbeute;  $K_p = 120^\circ C/12$  Torr,  $n_D^{20} = 1,4927$ . Dabei entsteht 3-Chlor-4-chlormethyl-4-hydroxytetrahydrofuran ( $F_p = 104,5^\circ C$ ) mit 11% Ausbeute als Nebenprodukt.

[2] E. Arundale u. C. L. Mikeska, Chem. Rev. 51, 505 (1952).

## Nachweis von atomarem Schwefel und von Phenylphosphiniden (Ph-P:) in Lösung

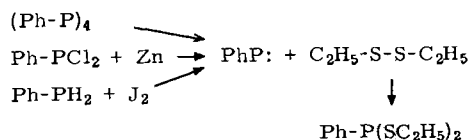
Von Prof. Dr. Ulrich Schmidt und cand. chem. Ch. Osterroht

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

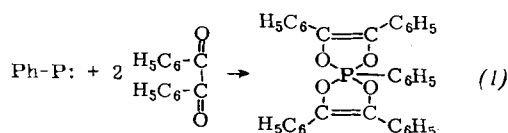
Auf der Suche nach Elektronenzuständen bei Elementen der zweiten Periode, die denen der Carbene und Imene (Nitrene, Azene) entsprechen, wiesen wir atomaren (elektrophilen) Schwefel und Phenylphosphiniden (Ph-P:) in Lösung nach:

Atomarer Schwefel [1] in Lösung entsteht bei der photochemischen Bildung von Isonitrilen [2] aus Senfölen mit Licht der Wellenlänge 254 m $\mu$  und ließ sich durch Addition an Cyclohexen zu Cyclohexen-episulfid nachweisen.

Phenylphosphiniden [3] entsteht beim Erhitzen von Tetraphenylcyclotetraphosphin auf  $> 160^\circ C$ , aus Phenylchlorphosphin und Zinkstaub bei 25°C und bei der Oxydation von Phenylphosphin mit Jod in Gegenwart von Triäthylamin. Es wurde durch Einlagerung in die  $p_\pi-d_\pi$ -Doppelbindungen von Disulfiden unter Bildung von Phenylthiophosphonigsäureestern abgefangen. Die Reaktion hat ihr Analogon in der Bildung von Mercaptalen bei der Reaktion von Methylenen mit Disulfiden [4].



Phenylphosphiniden aus Phenylchlorphosphin reagiert mit Benzil zum 1.1'-Spirobis-(phosphadioxol) (1)



Beispiel: 9 g Phenylchlorphosphin, 10 ml Tetrahydrofuran, 50 ml Diäthyl-disulfid und 4 g Zinkstaub werden 2 Std. bei 25°C gerührt. Nach dem Ausschütteln mit Wasser erhält man bei der Destillation der organischen Phase 7 g Phenylthiophosphonigsäure-diäthylester.

Eingegangen am 23. März 1965 [Z 946]

[1] Bildung atomaren Schwefels im Gaszustand bei der Bestrahlung von COS: A. R. Knight, O. P. Strausz u. H. E. Gunning, J. Amer. chem. Soc. 85, 2349 (1963).

[2] U. Schmidt u. K. H. Kabitzke, Angew. Chem. 76, 687 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 641 (1964).

[3] Über vergebliche Versuche, Ph-P: durch Addition an Olefine, Diene und Tolan nachzuweisen, vgl. Wm. Henderson, M. Epstein u. F. S. Seichter, J. Amer. chem. Soc. 85, 2462 (1963), Fußnote 10).

[4] A. Schönberg, O. Schütz u. J. Peter, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 440 (1929).