

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.

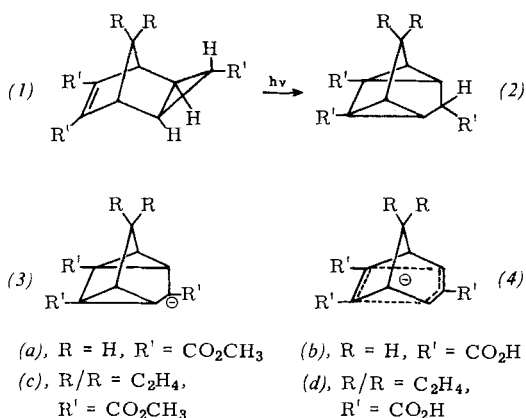
[6] Das Massenspektrum wurde von Dr. J. Seibl, ETH Zürich, aufgenommen.

### 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  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbande; UV (Äthanol): Endabsorption ( $\epsilon_{220 \text{ m}\mu} = 440$ ); NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 6,25  $\tau$ ; 6,34 [ $\text{CH}_3\text{O}$ ; ( $\text{CH}_3\text{O}$ )<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  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbande; UV (Äthanol): Endabsorption ( $\epsilon_{220 \text{ m}\mu} = 570$ ); NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 6,25  $\tau$ ; 6,31 [ $\text{CH}_3\text{O}$ ; ( $\text{CH}_3\text{O}$ )<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] ( $\text{CEC } 21-103^\circ\text{C}$ ; 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  $\text{HgO}$  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.  $\text{HgO}$  (DAB 6, Merck) in 50 ml  $\text{CHCl}_3 + 25 \text{ ml } \text{CS}_2$  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,  $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}'$

	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	93–97	11,5°	87

[a] c = 1 in Dimethylformamid.