

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]

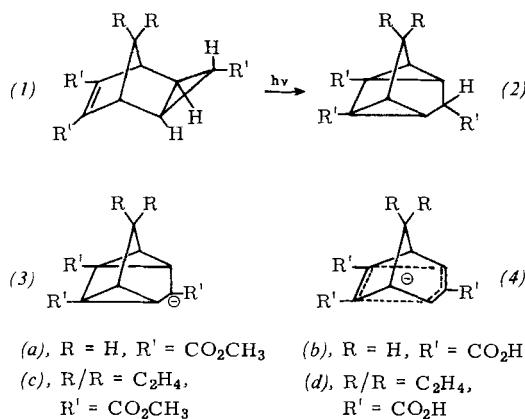
- [1] (*1a*), (*1b*): *A. Lüttringhaus, H. Berger u. H. Prinzbach*, Tetrahedron Letters, im Druck; (*1c*): *D. Leaver, W. A. H. Robertson u. D. M. McKinnon*, J. chem. Soc. (London) 1962, 5104.
[2] *R. Breslow*, J. Amer. chem. Soc. 80, 3719 (1958); *H. W. Wanzlick u. H. J. Kleiner*, Angew. Chem. 75, 1204 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 65 (1964); *H. Quast u. S. Hüning*, 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. Schwabach*, 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. Hurltley 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^{2,4}]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^{2,4}]octen-Derivate (*1a*), *Kp* = 136 bis 140 °C/10⁻³ Torr, (*1b*), *Fp* = 235 °C, (*1c*), *Fp* = 80,5 °C und (*1d*), *Fp* = 240–241 °C, lassen sich photochemisch (Hanau-Q-81-Lampe; Uviol-Filter) zu den Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-Verbindungen (*2a*)–(*2d*) isomerisieren [1]. Während bei der Belichtung der Ester [(*1a*): λ_{\max} = 230,2 m μ (ϵ = 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*): λ_{\max} = 254,3 m μ (ϵ = 6700); (*1d*) 261,5 (5330)] [4] weitgehend (mindestens 90 %) einheitlich [5].



(*2a*): *Fp* = 59 °C; IR: keine C=C-Valenzschwingungsbande; UV(Äthanol): Endabsorption (ϵ _{220 m μ} = 440); NMR (CCl₄): 6,25 τ ; 6,34 [CH₃O; (CH₃O)₂]; 7,27 (1H, S); 7,5–8,5 (6H, M); Molgewicht 280 (Massenspektrum [6]).

(*2b*): *Fp* = 228 °C.

(*2c*): *Fp* = 92,5 °C; IR: keine C=C-Valenzschwingungsbande; UV (Äthanol): Endabsorption (ϵ _{220 m μ} = 570); NMR (CCl₄): 6,25 τ ; 6,31 [CH₃O; (CH₃O)₂]; 7,05 (1H, S); 7,98 (4H, AB-Spektrum; δ_A – δ_B = 46,5 Hz; J_{AB} = 9,0 Hz); 9,33 (4H, S); Molgewicht 306 (Massenspektrum [6]).

(*2d*): *Fp* = 244–245 °C.

Die Tetracyclen (*2a*) und (*2c*) sind thermisch sehr stabil; bis 250 °C beobachtet man weder Isomerisierung noch Fragmentierung. Die Massenspektren [6] (CEC 21–103C; Temperatur des Einlaßsystems: 125 °C; Temperatur der Ionquelle: 250 °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^{2,8}.0^{4,6}]octan (*2a*), R' = H, sowie dessen 7-Methoxycarbonyl-Derivat sind durch Bestrahlung der entsprechenden exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}.0^{2,4}]octen-Verbindungen [2] nicht direkt zugänglich; die Möglichkeit der photosensibilisierten Energieübertragung wird gegenwärtig untersucht.

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

[3] 1 g Ester/300 ml Äther, 5 °C, Bestrahlungsdauer: 3 Std.

[4] 1 g Säure/300 ml Wasser, 5 °C, Bestrahlungsdauer: 6,5 Std.

[5] Bemerkenswerterweise verläuft die Photoisomerisierung der (*1b*) und (*1d*) entsprechend 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- β -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- β -D-glucos-2-yl)-thioharnstoffe [1] ließen sich mit gelbem HgO zu nicht mutarotierenden, sehr stabilen (1,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucos-2-yl)-carbodiimiden entschwefeln. Wir schüttelten 5 g des Thioharnstoffs mit 2,5 Moläquiv. HgO (DAB 6, Merck) in 50 ml CHCl₃ + 25 ml CS₂ 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- β -D-glucos-2-yl)-carbodiimide, R–N=C=N–R'

R'	Fp [°C]	[α] ₂₀ ^D [a]	Ausb. [%]
(<i>1</i>) 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucos-2-yl [3]	ab 72	25,4 °	89
(<i>2</i>) p-Tolyl	62–64	25,7 °	62
(<i>3</i>) Cyclohexyl	78–79	17,4 °	93
(<i>4</i>) Benzyl	72–73	19,9 °	88
(<i>5</i>) Fluoren-9-yl	171–172	9,0 ° (Zers.)	83
(<i>6</i>) Diphenylmethyl	95–97	11,5 °	87

[a] c = 1 in Dimethylformamid.