

Dagegen konnten wir bei Zimmertemperatur keine Reaktion von *I* mit Thiolverbindungen bzw. Brom oder Chlor feststellen.

Trichloromethylthiolcarbamat II. 17,6 g (0,1 Mol) *I*³ werden bei 0–5° unter Rühren im Laufe von 2 Stunden zu 90 ml 95 %-iger Schwefelsäure zugetropft. Die homogene Lösung wird weitere 15 Stunden bei 0–5° stehen gelassen und nimmt dabei eine orange Farbe an. Nach Behandeln mit 1 l Eiswasser wird das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Nach üblicher Aufarbeitung der Ätherphase und Umkristallisieren aus Benzin und Äther erhält man 2,7 g (14 %) *II*, F: 112–114°. Die analysenreine Substanz schmilzt bei 114–116°. (Gef. C 12,25; H 0,98; N 7,60; S 15,32. Ber. für $C_2H_4Cl_3NOS$: C 12,35; H 1,04; N 7,20; S 16,48).

N,N-Alkyliden-bis-(trichloromethylthiolcarbamate) III. II (*R* = CBr_3). Zu einer Mischung von 17,6 g (0,1 Mol) *I*³ und 14,0 g (0,05 Mol) Bromal werden bei 0–5° unter Rühren im Laufe von 0,5 Stunden 21 ml konz. Schwefelsäure gegeben. Nach weiteren 4 Stunden bei 0–5° wird mit 1 l Eiswasser aufgearbeitet. Die so erhaltenen Kristalle werden in Äther gelöst und mit Benzin ausgefällt. Man erhält 9,6 g (29 %) *III* (*R* = CBr_3), F: 145–148° (Zers.). Die analysenreine Substanz schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther bei 146–148° (Zers.). (Gef. C 11,46; H 0,81; Br 36,55. Ber. für $C_6H_8Br_3Cl_6N_2O_2S_2$: C 11,05; H 0,47; Br 36,79).

III (*R* = CCl_3). Die entsprechende (stark exotherme) Reaktion mit Chloral liefert 3,5 g (45 %) *III* (*R* = CCl_3), F: 153–154° (Zers.). (Gef. C 13,98; H 0,59; Cl 61,02; S 12,50. Ber. für $C_6H_8Cl_6N_2O_2S_2$: C 13,90; H 0,59; Cl 61,55; S 12,37).

III (*R* = C_6H_5). Entsprechend erhält man auch *III* (*R* = C_6H_5). Ausbeute 2,1 g (9 %), F: 144–145° (Zers.) (aus Äthylacetat). (Gef. C 27,96; H 1,78; Cl 44,37; S 13,38. Ber. für $C_{11}H_8Cl_6N_2O_2S_2$: C 27,69; H 1,69; Cl 44,60; S 13,44).

Trichloromethyl-N-alkylthiolcarbamate IV. *IV* (*R* = $(CH_3)_2CH$). Zu einer Lösung von 6,0 g (0,1 Mol) 2-Propanol in 80 ml konz. Schwefelsäure werden bei –5° unter Rühren 17,6 g (0,1 Mol) *I*³ zugesetzt. Nach weiteren 6

Stunden Stehens bei –5–5° wird das rote Reaktionsgut mit 1 l Eiswasser aufgearbeitet. Man erhält 16,5 g (70 %) *IV* (*R* = $(CH_3)_2CH$), F: 134–138°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin und Äther schmilzt eine analysenreine Probe bei 137–138°. (Gef. C 25,43; H 3,44; Cl 44,61. Ber. für $C_5H_8Cl_3NOS$: C 25,38; H 3,41; Cl 44,96).

IV (*R* = C_6H_{11}). *I*³ wird wie oben mit Cyclohexanol umgesetzt. Reaktionszeit: 24 Stunden. Ausbeute 1,15 g (4 %), F: 101–102° (aus Benzin). (Gef. C 35,81; H 4,48; Cl 37,90; S 11,58. Ber. für $C_{10}H_{12}Cl_3NOS$: C 34,74; H 4,38; Cl 38,45; S 11,60).

Der Institutvorstand, Professor Dr. Hakon Lund, förderte die vorliegende Arbeit durch die Bereitstellung von Institutsmitteln und die Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, durch Chemikalienspenden. Fräulein Tove Willum Jensen nahm mit Geschick und Interesse an der Ausführung der Versuche teil.

1. Brintzinger, H., Pfannstiel, K., Koddebusch, H. und Kling, K. E. *Chem. Ber.* **83** (1950) 87.
2. Bacon, R. G. R. *Org. Sulfur Compounds* **1** (1961) 306.
3. Olin, J. F. (Sharples Chemicals Inc.), U. S. Patent 2650240 (1953); *Chem. Abstr.* **48** (1954) 8819.

Eingegangen am 3. Juli 1967.

An Electron Diffraction Investigation of the Molecular Structure of

Tricyclo(3.3.2.0^{4,6})deca-2,7,9-triene (Bullvalene) in the Vapour Phase

B. ANDERSEN and A. MARSTRANDER

Universitetets kjemiske institutt, Blindern,
Oslo 3, Norway

In 1963 Doering and Roth^{1,2} predicted that the hypothetical tricyclo(3.3.2.0^{4,6})deca-2,7,9-triene (bullvalene) molecule could be expected to undergo rapid Cope-rearrangements. One rearrangement can

transform a cyclopropyl carbon atom into a bridgehead atom and the bridgehead and two adjacent carbon atoms into cyclopropyl atoms. Doering and Roth furthermore predicted that the NMR spectra of bullvalene would contain only one single sharp band since successive rapid Cope-rearrangements would lead to a fluxional structure where the carbon atoms change their places constantly.

The synthesis of the molecule was published by Schröder.³ He has also taken temperature dependent NMR spectra of the molecule. At about 100°C only one single sharp band is observed. At lower temperatures the band broadens and at about -25°C two separate bands can be observed. At even lower temperatures down to -85°C, the bands do not change.

The experimental data for the electron diffraction studies of bullvalene were recorded at the Oslo apparatus at a nozzle temperature of about 100°C. The molecular parameters were determined by least squares refinement on the experimental molecular intensity function in the *s*-range 1.25 to 41.75 Å⁻¹. The molecule is refined under the assumption of C_{3v} symmetry.

The parameters used in the refinement of the carbon skeleton were the interatomic distances C_1-C_2 , C_2-C_3 , C_3-C_4 , C_4-C_5 , and two angular parameters, the angle between the C_1-C_2 bond and the threefold axis (v_1) and the angle $C_1C_2C_3(v_2)$. An attempt to refine the C-H bond distances proved not successfull. The *u*-values for the distances C_1-C_2 , C_3-C_4 , and C_4-C_5 were put equal and refined together.

Experimentally determined bond distances and angle parameters.

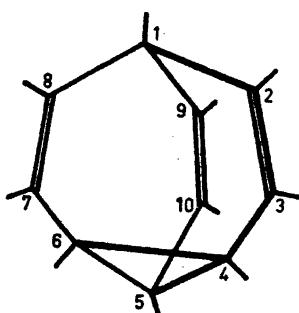
Distance or angle	r_{ij} or v_i	stand. dev.
C_1-C_2	1.527 ₄ Å	0.0045 Å
C_2-C_3	1.347 ₈ Å	0.0028 Å
C_3-C_4	1.466 ₈ Å	0.0037 Å
C_4-C_5	1.544 ₄ Å	0.0054 Å
v_1	72.5°	0.54°
v_2	122.6°	0.80°

Experimentally determined *u*_{ij}-values.

Distance	<i>u</i> _{ij} -value (in Å)	stand.dev. (in Å)
C_1-C_2		
C_3-C_4	0.048 ₃	0.0030
C_4-C_5		
C_2-C_3	0.045 ₅	0.0023

The angle $C_2C_3C_4$ turned out to be 125.9°. There is no doubt that the molecule has normal double bonds, significantly different from the other bond lengths. Of these the values determined for the C_1-C_2 and C_3-C_4 bond distances are what could be expected while the bond-distances in the cyclopropane ring are longer than we had expected. The refinements will be continued to check the accuracy of the value determined for the C_4-C_5 distance.

Acknowledgements. We are very much indebted to Dr. G. Schröder who has kindly placed at our disposal the sample used in this investigation. We also want to thank A. Almenningen for taking the electron diffraction diagrams and we thank Prof. O. Bastiansen for his interest in this work and for many helpful discussions.



- Doering, W. v. E. and Roth, W. R. *Angew. Chem.* **75** (1963) 27.
- Doering, W. v. E. and Roth, W. R. *Tetrahedron* **19** (1963) 715.
- Schröder, G. *Angew. Chem.* **75** (1963) 722.

Received July 1, 1967.