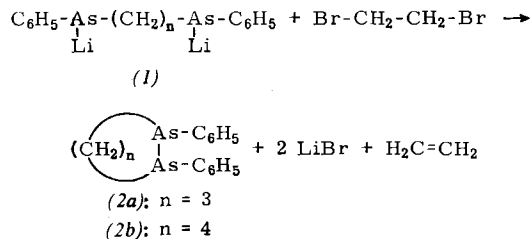
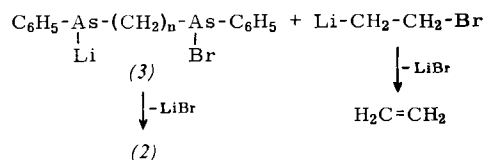
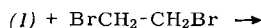


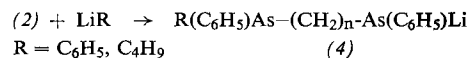
1,2-Diphenyl-1,2-diarsa-cyclopentan und -hexan stellten *A. Tzschach* und *G. Pacholke* her. Die Umsetzung von Alkaliorganoarsiden (1) mit 1,2-Dibromäthan in Tetrahydrofuran oder Benzol ergibt in exothermer Reaktion unter Äthylenentwicklung (2a), Kp = 193–195 °C/3 Torr in 56-proz. Ausbeute oder (2b), Kp = 203–206 °C/4 Torr, Fp = 59 °C, in



68-proz. Ausbeute. Als erster Reaktionsschritt wird ein Metall-Halogen-Austausch diskutiert, der die Verbindungen (3) liefert, welche unter intramolekularer LiBr-Abspaltung die cyclischen Biarsine (2a) und (2b) bilden. Die As-As-Bindung

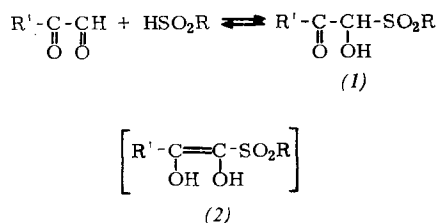


in (2a) und (2b) läßt sich mit nucleophilen und elektrophilen Reagentien spalten. Die Verbindungen (4a), n = 3, und (4b),



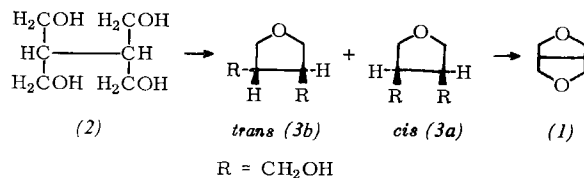
n = 4, wurden als Dioxan-Addukte isoliert. / *Z. anorg. allg. Chem.* 336, 270 (1965) / -Sch. [Rd 433]

α-Hydroxy-β-oxosulfone (1) synthetisierte *K. Schank*. Aliphatische und aromatische Glyoxale reagieren mit aliphatischen und aromatischen Sulfinsäuren unter Bildung von (1). Diese Verbindungen sind farblose, kristalline Substanzen, die in der Wärme und in Lösung Tendenz zur Rückspaltung in die Komponenten zeigen, besonders in basischen Lösungsmitteln. Die freie Endiol-Form (2) existiert wahrscheinlich



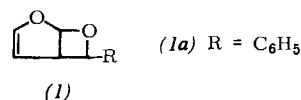
nicht. Die Ausbeuten sind gut. Beispiele: R = R' = C₆H₅, Fp = 104 °C, Ausb. 82 %; R = p-CH₃-C₆H₄, R' = C(CH₃)₃, Fp = 91–93 °C, Ausb. 68 %. / *Chem. Ber.* 99, 48 (1966) / -Ma. [Rd 449]

3,7-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octan (1), das in der Natur in einer Reihe von Derivaten, wie Pinoresinol, Sesamin, Syringaresinol, vorkommt, synthetisierten *K. Weinges* und *R. Spänig*. Dehydratisierung des Tetraols (2) führt wahrscheinlich über cis- und trans-3,4-Bis-hydroxymethyltetrahydrofuran (3a, 3b),



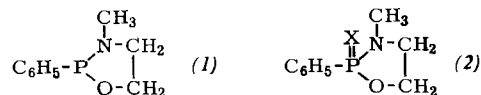
die im Verhältnis 1:1 entstehen, zu (1), Kp = 173 °C, Ausbeute 42 %. Nur (3a) kann (1) liefern. / *Chem. Commun.* 1966, 9 / -Ma. [Rd 450]

Substituierte Dioxabicycloheptene (1) erhielten *S. Tobi*, *K. Shima* und *H. Sakurai* in einer photochemischen Reaktion von Aldehyden mit Furan. Beispielsweise entsteht nach 6-stündiger Belichtung von Furan und Benzaldehyd mit einer



350-W-Hochdruckquecksilberdampfampe 6-Phenyl-2,7-dioxa-bicyclo[3.2.0]hept-3-en (1a) (Fp = 49–50 °C) in 88-proz. Ausbeute (bezogen auf verbrauchten Aldehyd). Der Strukturbezug stützt sich auf IR- und NMR-Spektren. / *Bull. chem. Soc. Japan* 38, 760 (1965) / -Bu. [Rd 439]

Ein neues Verfahren zur Isocyaniddarstellung beschreiben *T. Mukaiyama* und *Y. Yokota*. Isocyanate oder Isothiocyanate werden in Petroläther oder Ligroin unter Rückfluß mit 3-Methyl-2-phenyl-1,3,2-oxazaphospholidin (1) umgesetzt.

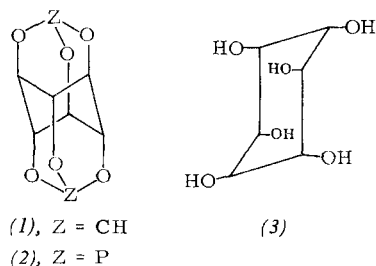


Man erhält z. B. bei 34–36 °C aus Phenylisothiocyanat und (1) unter S-Abspaltung in 93-proz. Ausbeute Phenylisocyanid und (2), X = S. (1) wird aus C₆H₅PCl₂ und N-Methylaminoäthanol in Gegenwart von 2 Mol Triäthylamin (Ausbeute 41 %) oder aus Phenyl-bis-(diäthylamin)-phosphin und N-Methylaminoäthanol bei 120 °C (Ausbeute 83 %) dargestellt. / *Bull. chem. Soc. Japan* 38, 858 (1965) / -Bu. [Rd 441]

Die Bindungslängen in nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen hängen ausschließlich vom Hybridisierungszustand der betreffenden C-Atome und dem sich daraus ergebenden Elektronegativitätsunterschied ab. Konjugations- und Hyperkonjugationseffekte spielen keine Rolle. Als experimentelle Stütze dieser Theorie zeigte *B. M. Mikhailov*, daß bei Äthylen, Allen und Butatrien (mittlere C=C-Bindung) eine lineare Beziehung zwischen der Abnahme der Bindungslänge (Δd) und dem s-Charakter der C-Orbitale besteht. Entsprechend sind die C≡C-Bindungen z. B. in Acetylen, Propin, 2-Butinnitril, Hexa-2,4-diin innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang. Auch C-H-Bindungslängen werden von dieser Theorie befriedigend erklärt, nur spielen hier die Elektronegativitätsunterschiede eine größere Rolle als bei CC-Bindungen. Bemerkenswert ist, daß entgegen der Vorstellung von *Pauling* bei C-H-Bindungen eine Vergrößerung der Elektronegativitätsdifferenz (und damit ein erhöhter Ionencharakter) zur Aufweitung der C-H-Bindung über die Summe der kovalenten Radien hinaus führen sollte. Ein solcher Effekt wird aber durch die Abnahme des kovalenten Radius des C-Atoms mit steigendem Ionencharakter überkompensiert. / *Tetrahedron* 21, 1277 (1965) / -Bu. [Rd 438]

Cycasin, eine natürliche cancerogene Verbindung, entfaltet radiomimetische Effekte. Cycasin, Methylazoxymethyl- β -glucosid, ist in Cycad-Pflanzen (Farnpalmen), z.B. *Cycas circinalis* L., enthalten. Nach Untersuchungen von H. J. Teas, H. J. Sax und K. Sax bewirkt Cycasin in den Zellen der Wurzelspitzen von *Allium cepa* (var. Dowing Yellow Globe) Chromosomen-Veränderungen. Keimung und Wachstum der Zwiebelpflanzen in wässriger Lösung, welche nur 3 % der Cycasin-Konzentration von *Cycas circinalis* enthält, führt zu Chromosomen-Veränderungen wie nach einer γ -Bestrahlung mit 200 Röntgen. / Science (Washington) 149, 541 (1965) / -De. [Rd 435]

Hexaoxadiamantan (1) und Hexaoxadiphosphadimantan (2), Heteroanaloge des Diamantans (= Congressan), synthetisierten O. Vogl und B. C. Anderson. (1) entstand mit 15 % Ausbeute durch Erhitzen von Scyllit (3) mit überschüssigem



Triäthylorthoformiat in Dimethylsulfoxid auf 200 °C; Fp = 303–305 °C. (2) wurde analog aus Scyllit und Trimethylphosphit gewonnen, Fp = 276–280 °C. / Tetrahedron Letters 1966, 415 / -Ma. [Rd 448]

1,4,5,6-Tetramethyl-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2,3-dicarbon-säure-dimethylester (1), ein „Dewar-phthalsäure“-Derivat, synthetisierten R. Criegee und F. Zanker. Umsetzung von 3,4-Dijodtetramethylcyclobut-1-en mit Dibrommaleinsäureanhydrid in Gegenwart von Quecksilber lieferte in 67 % Ausbeute das Anhydrid (2), das über den Dibrommonomethylester leicht den Dibromdimethylester ergab. Seine Enthalo-genierung gelang mit verkipferten Zink in siedendem Äther



mit 92 % Ausbeute. (1), Fp = 32–33 °C, zeigt keine einem aromatischen System zukommende Absorption. Das Bicyclohexadien-System in (1) ist überraschend stabil. Beim Erwärmen auf 130 °C entsteht in exothermer Reaktion quantitativ Tetramethylphthalsäure-dimethylester. / Chem. Ber. 98, 3838 (1965) / -Ma. [Rd 453]

Alkyl-substituierte Indene lassen sich aus 1,1-Dihalogencyclopropanen in guten Ausbeuten synthetisieren, wie J. Budrus und F. Nerdel sowie L. Skattebøl und B. Boulette unabhängig voneinander fanden. Die aus Olefinen und Trihalogenmethan gut zugänglichen Ausgangsverbindungen werden hierzu unter Friedel-Crafts-Bedingungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Beispiele: Aus 1,1-Dibromtetramethylcyclopropan (1) und Benzol wurde 1,1,2,3-Tetramethylinden (80 % Ausbeute), aus (1) und Toluol ein Gemisch von 1,1,2,3,5-Pentamethylinden und 1,1,2,3,6-Pentamethylinden (81 % Gesamtausbeute) erhalten. / Tetrahedron Letters 1965, 3197; J. org. Chemistry 31, 81 (1966) / -Bu. [Rd 463]

Toluolsulfonylperchlorat-Lösungen konnten F. Klages und F. Malecki aus p-Toluolsulfonsäurebromid und Silberperchlorat darstellen. Die Herstellung, Aufbewahrung und Umsetzung geschieht am besten in Nitromethan, worin die Substanz bis –25 °C beständig ist. Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem SO₂ konnte gezeigt werden, daß Toluolsulfonylperchlorat zu einem großen Teil ionisiert vorliegt. Es besitzt ein außerordentlich hohes Sulfonylierungsvermögen, so daß erstmals Vertreter einer neuen Verbindungsklasse, der N,N,N-Trialkylsulfonamidiums-salze, aus tertiären Aminen zugänglich werden. Diese Salze, z.B. [(C₂H₅)₃N–SO₂C₆H₄–CH₃]⁺ClO₄[–], lassen sich nur in Lösung nachweisen. / Liebigs Ann. Chem. 691, 15 (1966) / -Bu. [Rd 464]

LITERATUR

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Band 22. Herausg. von L. Zechmeister. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg-Wien 1964. 1. Aufl., VII, 370 S., 8 Abb., Ganzl. DM 88.–.

Band 22 der seit nunmehr 27 Jahren erscheinenden bewährten Fortschrittserie enthält die folgenden Beiträge:

1. K. Schaffner (Zürich): Photochemische Umwandlungen ausgewählter Naturstoffe (94 S., 413 Zitate). Abgehandelt werden Fragmentierungen von Carbonylverbindungen (Terpene, Usninsäure und Griseofulvin), Gerüstumlagerungen alicyclischer Ketone (Steroide, Santonin und verwandte Substanzen), Ringkontraktionen cyclischer Diazoketone (Terpenoide); weiter sind Beispiele für intramolekulare Substitutionen unter Wasserstoff-Verschiebung, Umwandlungen von Doppelbindungssystemen (hier Suprasterin₂-II, homoanuläre Diene, Tropolone u. a.) sowie für das photochemische Verhalten von Pyrimidinen, Riboflavin und Aminosäuren angegeben. Besonders die in den letzten 5 Jahren erarbeiteten Resultate werden berücksichtigt.

2. G. Billek (Wien): Stilbene im Pflanzenreich (29 S., 129 Zitate). Man findet außer Isolierungen, Konstitutionsaufklärungen, Synthesen und Biosynthesen die Beschreibung ein-

zelner Stilben-Derivate (einschließlich der Glucoside) sowie von 3,4-Dihydro-isocumarinen, ferner Angaben über die taxonomische Bedeutung und biologische Wirkung.

3. T. G. Halsall und R. T. Aplin (Oxford): A Pattern of Development in the Chemistry of Pentacyclic Triterpenes (37 S., 239 Zitate). Der Artikel ergänzt frühere Berichte in dieser Serie (Bd. 7 und 13). Die Ergebnisse auf diesem Gebiet seit 1949 werden besprochen, die verschiedenen Systeme und zahlreiche physikalische Daten von 177 Einzelverbindungen in Tabellen zusammengestellt sowie Angaben über pentacyclische Triterpenoide unbekannter Struktur gemacht.

4. J. F. Grove (London): Griseofulvin and Some Analogues (55 S., 121 Zitate). Abgehandelt werden, außer der Isolierung von Grisanen, deren Struktur und Stereochemie, Reaktionen der verschiedenen funktionellen Gruppen, optische Eigenschaften, Nachweis- und Bestimmungsmethoden sowie Synthesen, Biosynthesen und Verhalten im Stoffwechsel von Tieren und Pflanzen.

5. P. J. Scheuer (Honolulu): The Chemistry of Toxins Isolated from Some Marine Organisms (11 S., 53 Zitate). Es handelt sich um ein aktuelles, noch wenig bearbeitetes Gebiet. Die Kenntnisse über Toxine von Teleostiern (Tetrodo-