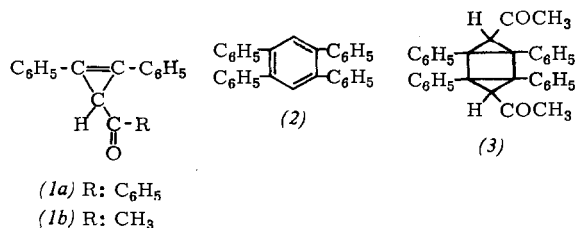
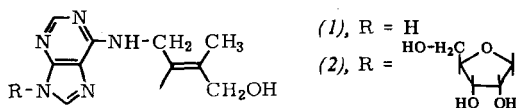


Interessante photochemische Umwandlungen von 3-Acylcyclopropen-Derivaten teilen *N. Obata* und *I. Moritani* mit. UV-Bestrahlung von (1a) in Tetrahydrofuran bei 65 °C lieferte 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (2) in 25 % Ausbeute. (1b) ergab unter diesen Bedingungen das neue Tricyclohexan-Derivat (3) neben (2) und Diacetyl. Die Ausbeuten an (2) und (3) betrugen 20,6 bzw. 6,7 %. Bei weiterem Bestrahlen geht (3) mit 43,4 % Ausbeute in (2) über. (1b) dimerisiert demnach



bevorzugt zu (3), das sich unter α -Spaltung und Bildung eines Diradikals in das Benzolderivat umlagert. / *Tetrahedron Letters* 1966, 1503 / -Ma. [Rd 491]

Die Synthese des Zeatins, eines aus Mais isolierten, die Zellteilung aktivierenden kinetin-ähnlichen Faktors, beschreiben *G. Shaw*, *B. M. Smallwood* und *D. V. Wilson*. *trans*-4-Amino-2-methyl-2-buten-1-ol-sulfat wird mit 6-Methylthio-purin, 6-Chlorpurin oder 6-Chlor-9- β -D-ribofuranosyl-purin in Gegenwart von Triäthylamin in warmem Butanol umgesetzt, wobei nach 1 Std. das reine Zeatin (1) oder im letzten Fall Zeatin-ribosid (2) in ausgezeichneten Ausbeuten kristallisiert.

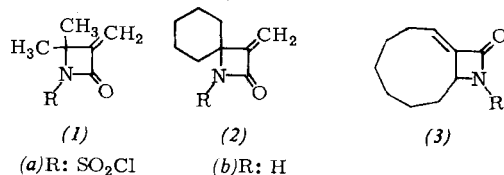


Das so erhaltene Zeatin, 6-(4-Hydroxy-3-methyl-*trans*-but-2-enyl)amino-purin (Nadeln aus Wasser, Fp = 207–208 °C), erweist sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt, Papier- und Dünnschichtchromatographie, ¹H-NMR-, Massen- und UV-Spektren sowie biologischer Aktivität als mit dem Naturstoff identisch, womit eindeutig dessen *trans*-Form bewiesen wurde. / *J. chem. Soc. (London)* (C) 1966, 921 / -De. [Rd 508]

Grignard-Reagentien in Kohlenwasserstoff-Lösung können nach *E. C. Ashby* und *R. Reed* bei Verwendung äquimolarer Mengen Triäthylamin hergestellt werden. Beispielsweise erhält man durch Zutropfen einer benzolischen Alkylhalogenid-Lösung zu Mg-Spänen in Benzol/Triäthylamin (Starten durch leichtes Erwärmen) klare, meist farblose Lösungen. Die Temperatur hält man auf 40–50 °C. In diesen gut benzol-löslichen Grignard-Verbindungen liegt Mg:Halogen:N im Atomverhältnis 1:1:1 vor. / *J. org. Chemistry* 31, 971 (1966) / -De. [Rd 510]

Eine schwerlösliche Verbindung aus NaCl und *rac.* 2,3-Bis-(*p*-aminophenyl)-butan fällten *N. P. Marullo* und *R. A. Lloyd* aus wäßriger Lösung. Der Niederschlag, der als Koordinationsverbindung des Natriums mit einem Stickstoff-Donator-Liganden aufgefaßt werden kann, schmilzt bei 200 °C. Er enthält drei Moleküle des Diamins auf ein Molekül NaCl. Röntgenanalyse und IR-Spektrum sind mit der Annahme oktaedrisch von Aminogruppen umgebenen Natriums vereinbar. Das *meso*-Isomere des Diamins fällt kein NaCl. Wie NaCl reagieren NaBr, NaJ, NaNO₃ und NaN₃, nicht aber Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₂S und CH₃COONa. Einige Halogenide anderer Alkali- und Erdalkalimetalle werden ebenfalls gefällt. / *J. Amer. chem. Soc.* 88, 1076 (1966) / -Kr. [Rd 505]

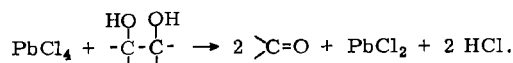
β -Lactame mit exocyclischer Methylengruppe werden nach *J. F. Kelly* und *E. J. Moriconi* durch Reaktion von Allenen mit Chlorsulfonylisocyanat erhalten. 3-Methylbuta-1,2-dien, Cyclohexylen-allen und Cyclonona-1,2-dien liefern die N-Chlorsulfonyl-2-azetidinon-Derivate (1a), (2a) bzw. (3a). Ihre Reduktion mit Thiophenol/Pyridin in Aceton führt zu



den β -Lactamen (1b), (2b) und (3b). Die Allene sind anscheinend im Grundzustand genügend polarisiert, so daß Reaktion mit dem Isocyanat eintreten kann. / *Amer. chem. Soc.* 151. Meeting 1966, Abstr. K 76 / -Ma. [Rd 492]

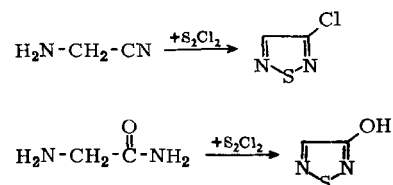
2-Diazo-1,1,1-trifluorpropan (1) synthetisierten *R. A. Shepard* und *P. L. Sciaraffa* auf mehreren Wegen, u.a. durch Oxidation des 1,1,1-Trifluorpropanonhydrazons, das aus 1,1,1-Trifluorpropanon, Hydraziniumdichlorid und Natriumacetat in wäßriger Lösung hergestellt wird. (1) liegt in seinen Reaktionen zwischen denen des instabilen 2-Diazopropan und denen des beständigen 2-Diazoperfluorpropan. Lösungen von (1) sind bei Zimmertemperatur recht stabil, reagieren aber mit Säuren. (1) ist eine leicht flüchtige, orangefarbene Flüssigkeit, die unter 0 °C aufbewahrt werden muß, weil sie bei Zimmertemperatur detoniert. / *J. org. Chemistry* 31, 964 (1966) / -Kr. [Rd 506]

Die Reaktion von Blei(IV)-chlorid mit vicinalen Diolen untersuchten *I. May*, *D. Schreiber* und *G. G. Schlessinger*. PbCl₄, hergestellt durch Zersetzen von Pyridiniumhexachloroplumbat, wurde in CCl₄ gelöst und einer Suspension der Dirole in CCl₄ zugesetzt:



Das Reagens ist selektiver als Pb-Tetraacetat. Äthylenglykol und *meso*-1,2-Diphenyläthylenglykol geben die erwartete C-C-Spaltung zu Formaldehyd bzw. Benzaldehyd, während Dimethyldiphenyläthylenglykol chloriert und zu ω -Chloracetophenon gespalten wurde. Letzteres sowie Pinakol und Tetraphenyläthylenglykol gaben mit PbCl₄ 1:1-Addukte unterschiedlicher Beständigkeit. *cis*- und *trans*-Cyclohexandiol und 2,3-Butandiol reagierten nicht. / *Amer. chem. Soc.* 151. Meeting 1966, Abstr. K 46 / -Ma. [Rd 494]

Eine neue allgemeine Synthese für 1,2,5-Thiadiazole beschreiben *L. M. Weinstock*, *P. Davis*, *B. Handelsman* u. *R. Tull*. Verbindungen, die eine acyclische N-C-C-N-Gruppierung enthalten, wie α,β -Diamine, α -Aminosäureamide, α -Aminoamidine, α -Aminonitrile, Cyanformamid, α,β -Dioxime, Di-cyan u.a., reagieren mit S₂Cl₂ oder SCl₂ in Dimethylformamid bei Raumtemperatur unter Bildung der 1,2,5-Thiadiazol-Derivate.



Die Ausbeuten betragen 50–90 %. 1,2,5-Thiadiazol selbst kann aus Äthylendiamin und S₂Cl₂ erhalten werden. / *Tetrahedron Letters* 1966, 1263 / -Ma. [Rd 495]