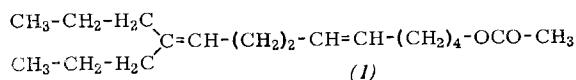




ester in 50-proz. Ausbeute 1,5-Diphenyl-3-anilino-2-penten-1,5-dion (Fp = 120–122 °C), während mit Benzylchlorid in 62-proz. Ausbeute 1,5-Diphenyl-3-anilino-2-penten-1-on (Fp = 64–65 °C) entsteht. / J. org. Chemistry 31, 1785 (1966) / –Bu. [Rd 549]

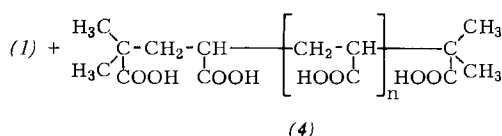
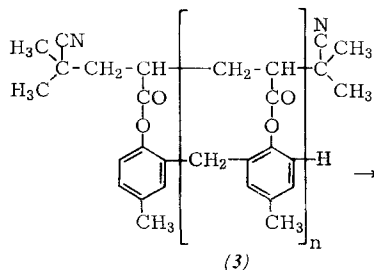
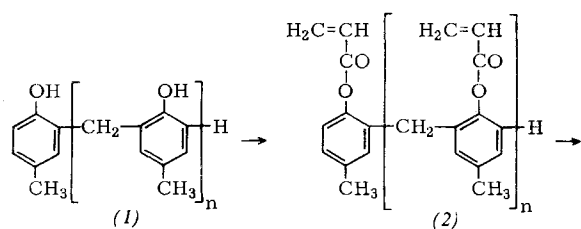
**3-Alkyl- und 3,3-Dialkyl-1-bromallene** – sehr brauchbare Ausgangssubstanzen zur Darstellung von Allenverbindungen – lassen sich in guten Ausbeuten nach S. R. Landor, A. N. Patel, P. F. Whiter und P. M. Greaves aus sekundären und tertiären Alkinolen und Bromwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur herstellen. Äquimolekulare Mengen CuBr und NH<sub>4</sub>Br beschleunigen die Reaktion beträchtlich. Die 1-Bromallene zeigen im IR-Spektrum außergewöhnlich intensive Allenbanden bei 1950 cm<sup>-1</sup>; starke Banden bei 1165 und 725 cm<sup>-1</sup> sind auf den Wasserstoff an C-1 zurückzuführen, wie mit Deuteriummarkierung gezeigt werden konnte. Beispiele: 3-Isopropyl-4-methyl-1-pentin-3-ol → 82% 1-Brom-3-isopropyl-4-methylpenta-1,2-dien (Kp = 49–50 °C/6 Torr); 3-Methyl-1-pentin-3-ol → 73% 1-Brom-3-methylpenta-1,2-dien (Kp = 51–52,5 °C/24 Torr). / J. chem. Soc. (London) C 1966, 1223 / –Bu. [Rd 550]

**10-Propyl-trans-5,9-tridecadienylacetat**, den Sexuallockstoff von *Pectinophora gossypiella* (Saunders), isolierten W. A. Jones, M. Jacobson und D. F. Martin in reiner Form und klärten seine Struktur auf. Aus 850000 weiblichen Tieren wurden 1,6 mg des Lockstoffes gewonnen, dem durch Auswertung der Massen-, NMR-, IR- und UV-Spektren die Struktur (1) zugeordnet wurde. Durch 11-stufige Synthese, ausgehend von 4-Heptanon, erhielten die Autoren (1) in 0,2% Gesamtausbeute. Der Lockstoff von *Pectinophora*



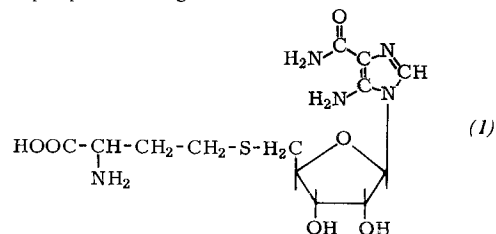
*gossypiella*, einem der gefährlichsten Baumwollschädlinge, ist der erste Naturstoff mit einer Di-n-propyl-allyl-Gruppe. / Science (Washington) 152, 1516 (1966) / –De. [Rd 560]

**Einen neuen Weg zur Herstellung von Oligomeren aus Acryl- und Vinylverbindungen als Modell einer Matrizenreaktion** beschreiben H. Kämmerer und S. Ozaki. Definierte oligomere Phenol-Formaldehyd-Harze der Art (1) (n = 1 oder 2) werden mit Acrylsäure in polymerisationsfähige Ester (2) übergeführt, die dann in hoher Verdünnung unter Zusatz von Azoisobuttersäurenitril weiterpolymerisiert werden. Die Polymeren (3) können zu den Ausgangsphenolen (1) und den



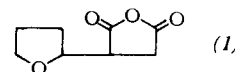
oligomeren Polyacrylsäuren (4) hydrolysiert werden. Die Polyphenolharz-Matrize (1) kann man erneut verwenden. / Makromolekulare Chem. 91, 1 (1966) / –HI. [Rd 556]

**(5-Amino-4-carbamoyl-imidazolyl)-5-S-homocysteinylribosid**, (1), ein neues S-Aminosäurederivat, ist im Urin von Personen enthalten, die an Homocystinurie, einer angeborenen Methioninstoffwechselstörung, leiden. Th. L. Perry, S. Hansen, H.-P. Bar und L. MacDougall fanden die neue Aminosäure im zweidimensionalen Dünnschichtchromatogramm und isolierten sie durch Ionenaustauscher- und Papierchromatographie. Die Struktur wurde durch Abbau und Vergleich mit bekannten Spaltprodukten gesichert.



Die tägliche Ausscheidung an (1) beträgt bei Kindern mit Homocystinurie 0,3 mmol (1) pro Gramm Kreatinin. Über den Stoffwechsel von (1) ist noch nichts bekannt. / Science (Washington) 152, 776 (1966) / –De. [Rd 558]

**Die quantitative photochemische Bildung von α-(2-Tetrahydrofuranyl)-bernsteinsäureanhydrid (1)** aus Maleinsäureanhydrid und Tetrahydrofuran beschreiben A. Ledwith und M. Sambhi. Primär bildet sich bei der UV-Bestrahlung ein Elektronen-Donator-Akzeptorkomplex, der bei 270 mμ absorbiert. (1)



ist sehr hygroskopisch und wird leicht zur substituierten Bernsteinsäure (Fp = 136–137 °C) hydrolysiert. / J. chem. Soc. (London) B 1966, 670 / –Bu. [Rd 547]

**Die Reduktion sekundärer und tertiärer organischer Halogenverbindungen unter S<sub>N</sub>1-Bedingungen** gelingt nach H. M. Bell und H. C. Brown mit NaBH<sub>4</sub> in ionisierenden Medien. Während Halogenverbindungen durch LiAlH<sub>4</sub> in Äther nach dem S<sub>N</sub>2-Mechanismus reduziert werden (Reaktion 2. Ordnung, Inversion) und sekundäre sowie tertiäre Halogenide demgemäß oft langsam und in schlechter Ausbeute (weitgehende Eliminierung zum Olefin) reagieren, werden unter S<sub>N</sub>1-Bedingungen zum Teil vorzügliche Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen erzielt. Als ionisierendes Medium eignet sich Diäthylenglykol-dimethyläther (Diglyme)/Wasser; als Reduktionsmittel kommt nur NaBH<sub>4</sub> in Frage, das in Wasser weitgehend beständig ist. Die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung (2,1·10<sup>-4</sup> sec<sup>-1</sup> bei 45 °C, 80-proz. Diglyme) der Reduktion von Diphenyl-chlormethan liegt in der gleichen Größenordnung wie die der Solvolyse des Substrats unter denselben Bedingungen, aber ohne NaBH<sub>4</sub>. Das beweist die Bildung einer Carboniumion-Zwischenstufe nach dem allgemeinen Reaktionsablauf



Die 50-proz. Erhöhung der Geschwindigkeit der Reduktion gegenüber der der Solvolyse kann als Salzeffekt durch den NaBH<sub>4</sub>-Zusatz gedeutet werden. Die hohen, in 65-proz. Diglyme/4,0 M NaBH<sub>4</sub>/1,0 M NaOH erzielbaren Kohlenwasserstoffausbeuten (Reduktion von Diphenyl-chlormethan, 99%; Triphenyl-chlormethan, 96%; 2-Chlor-2-phenylpropan, 81%; 1-Phenyl-1-chloräthan, 75%) beweisen, daß das BH<sub>4</sub>-Ion erfolgreich mit Wasser (Bildung eines Alkohols) um das Carboniumion konkurrieren kann. Außer Alkoholen treten Olefine als Nebenprodukte auf. / J. Amer. chem. Soc. 88, 1473 (1966) / –Eb. [Rd 557]