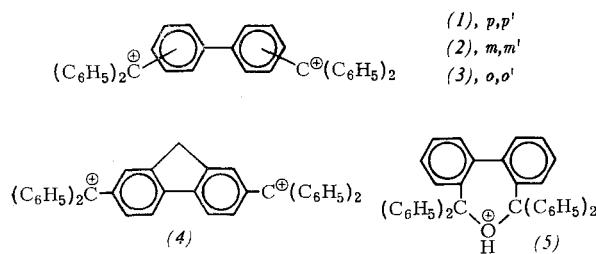


Dicarbenium-Ionen der Biphenylreihe, (1) bis (4), untersuchten *H. Hart, Th. Sulzberg, R. H. Schwendeman und R. H. Young* in wäßriger H_2SO_4 , nachdem sie die entsprechenden Dicarbinole synthetisiert hatten. (Daten zur längstwelligen Absorption sowie $pK_{R^{++}}$ -Werte siehe Tab.) Die experimen-

	λ_{\max}	ϵ_{\max}	$pK_{R^{++}} [^*]$
(1)	530	90000	-8,2
(2)	430	67500	-8,4
(3)	428	35500	-15,0
(4)	568	152000	
$(C_6H_5)_3C^\oplus$	432	37500	-7,4

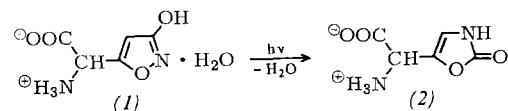
[*] Zur Definition und Ermittlung von $pK_{R^{++}}$ siehe J. Amer. chem. Soc. 85, 1800 (1963).



tel bestimmten längstwelligen Absorptionsmaxima λ_{\max} stehen mit den berechneten (MO-Methode; ω -Technik) Δm -Werten (= Energiediff. zwischen höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten MOs) in linearem Zusammenhang (Daten der Tetraphenylxlylyl-Dikationen wurden mit aufgetragen). Für (2) muß eine Verdrillung der zentralen Biphenylgruppierung um $>20^\circ$ gefolgt werden; der extrem kleine $pK_{R^{++}}$ -Wert von (3) ist durch Bildung des stabilen 2,7-Dihydrooxepinium-Ions (5) bedingt. / Tetrahedron Letters 1967, 1337 / -Jg.

[Rd 697]

Die Bildung von 2-Oxazolonen durch Photoumlagerung von 3-Hydroxyisoxazolen beobachteten *H. Göth, A. R. Gagneux, C. H. Eugster und H. Schmid*. Bestrahen wäßriger Lösungen von Ibotensäure (1) aus Fliegenpilzen mit UV-Licht führt in 35% Ausbeute zu Muscazon (2), einer aus *Amanita muscaria*



isolierten α -Aminosäure. UV-Bestrahlung von Muscimol (5-Aminomethyl-3-hydroxy-isoxazol), ebenfalls einem Wirkstoff aus *Amanita*, gibt analog 5-Aminomethyl-2-oxazolon (15%), daneben 3-Hydroxy-5-hydroxymethyl-isoxazol. 3-Hydroxyisoxazole, z. B. 3-Hydroxy-5-methyl-isoxazol, können aus 3,3-Bis(methoxy)buttersäure-äthylester durch Überführen in die Hydroxamsäure und Ringschluß durch Erhitzen im Hochvakuum oder mit HCl -Gas in wasserfreiem Methanol oder Eisessig gewonnen werden. / Helv. chim. Acta 50, 137 (1967) / -Ma.

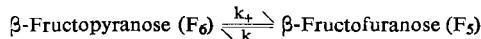
[Rd 653]

Einen Meisenheimer-Komplex (2) mit nur einer Nitrogruppe wiesen *R. Foster, C. A. Fyfe, P. H. Emslie und M. I. Foreman* NMR-spektroskopisch nach. Bei Zugabe von Natriummethylat zu 9-Nitroanthracen (1) in Dimethylsulfoxid entsteht eine tiefrote Lösung ($\lambda_{\max} = 505 \text{ m}\mu$), und im NMR-Spektrum erscheint eine Bande bei $-4,96 \text{ ppm}$, während die Absorption des Wasserstoffs in 10-Stellung von (1) bei $-8,92 \text{ ppm}$ liegt.



Die Absorption der Protonen in 1- und 8-Stellung wird von $-8,2 \text{ ppm}$ auf $-8,8 \text{ ppm}$ verschoben, das Multiplett der restlichen Wasserstoffe von $-7,75 \text{ auf } -7,16 \text{ ppm}$. Meisenheimer-Verbindungen aus Dinitrophenyläther und Methylat, sowie aus Trinitroaromaten und Acetonat (Farbträger der Janovski-Reaktion) zeigen ein ähnliches Verhalten im NMR-Spektrum. / Tetrahedron 23, 227 (1967) / -Bu. [Rd 667]

Thermodynamische Daten zur Fructose-„Mutarotation“, d.h. zur Reaktion

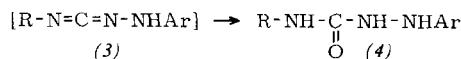
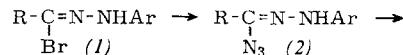


bestimmten *F. Grønlund und B. Andersen* aus folgenden Daten: Einwaagekonzentrationen der Fructose, spezifische Drehungen α_F der reinen Formen F_6 und F_5 (α_{F_5} von *B. Andersen* und *H. Degn*, Acta chem. scand. 16, 215 (1962)), durch enzymatische Hydrolyse von Rohrzucker ermittelt, Zeitabhängigkeit der momentanen Drehung sowie ihres Gleichgewichts-Endwertes α_∞ , Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten. —

T (°C)	k_+ (min $^{-1}$)	k_- (min $^{-1}$)	K = k_-/k_+
25,00	0,0609	0,128	0,476
20,00	0,0370	0,0870	0,426
10,50	0,0136	0,0398	0,343

$E_{A+}(F_6 \rightarrow F_5) = 17,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $E_{A-}(F_5 \rightarrow F_6) = 13,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ = 3,80 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. / Acta chem. scand. 20, 2663 (1966) / -Jg. [Rd 695]

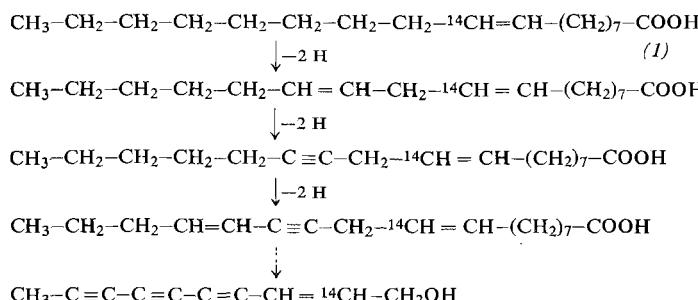
Über Carbohydrazonsäureazid-Synthesen und -Umlagerungen berichteten *A. F. Hegarty, J. B. Aylward und F. L. Scott*. Die Carbohydrazonsäurebromide (1) reagieren nicht nur mit H_2NNH_2 plus HNO_2 zu Tetrazolen, sondern in einem Dioxan/Wasser-Gemisch (4:1) bei 25 °C mit der äquivalenten Menge Na_3N leicht und einheitlich zu den Carbohydrazonsäureaziden (2). Weder durch Erwärmen, noch durch Alkali oder NaN_3 -Überschuß bilden sich aus (2) die isomeren Tetazole; Carboximidsäureazide dagegen tun dies leicht.



R = C_6H_5 , p -Cl- C_6H_4 , p -($CH_3)_3CH-C_6H_4$, p - $CH_3-C_6H_4$, p -Br- C_6H_4
Ar = o -Br- C_6H_4 , p -NO₂- C_6H_4 , o,p -Br₂- C_6H_3

In Trifluoressigsäure oder Essigsäure/Schwefelsäure lagern sich die Carbohydrazonsäureazide (2) — nach vielen Evidenzen über ein *N*-Amino-carbodimid (3) — in ein Semi-carbazid um. Wie sich an der Retention optisch aktiver Reste R zeigen ließ, tritt der Rest R dabei nie frei auf. / Tetrahedron Letters 1967, 1259 / -Jg. [Rd 696]

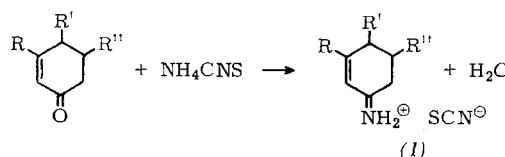
Ölsäure ist Vorläufer natürlich vorkommender Acetylene in *Tricholoma-grammopodium*-Kulturen, wie von J. D. Bu'Lock und G. N. Smith durch radiochemische Untersuchungen wahrscheinlich gemacht wurde. Alle im folgenden Schema vorkommenden radioaktiven Produkte konnten 7 Tage nach Verfütterung von $[10^{-14}\text{C}]$ -Ölsäure (1) chromatographisch als Methylester getrennt und nachgewiesen werden:



Mit diesen Versuchen konnte der schon vor etwa 10 Jahren postulierte Biogeneseweg der Dehydrierung von Fettsäuren zu Acetylenen erstmalig experimentell festgestellt werden; der detaillierte Bildungsmechanismus der Dreifachbindung liegt jedoch noch im Dunkeln. / J. chem. Soc. (London) C 1967, 332 / -Bu. [Rd 671]

[Rd 671]

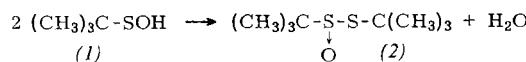
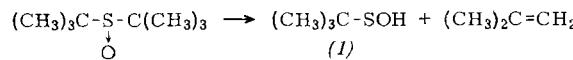
Eine neue Kondensationsreaktion α,β -ungesättigter cyclischer Ketone mit Ammoniumthiocyanat beschreibt G. Kabas. Kondensation 3-substituierter 2-Cyclohexen-1-one mit NH₄CNS in einem nichtpolaren Lösungsmittel unter azeotroper Wasserabtrennung, z. B. in siedendem Toluol, führt in heterogener Reaktion zu Iminiumthiocyanaten (1). Salze wie NaCl, Na₂SO₄ und Na-Phosphate steigern die Ausbeuten wahrscheinlich durch Stabilisierung von (1). Die orangegelben Verbindungen sind sehr leicht in polaren Solventien



löslich; die Lösungen halten sich mehrere Tage, werden aber von NaHCO_3 unter Rückbildung des Ketons hydrolysiert. Beispiele: Isophoron \rightarrow 3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-iminiumthiocyanat, 85 % (Ausbeute); 3-Phenyl-2-cyclohexen-1-on \rightarrow 3-Phenyl-2-cyclohexen-1-iminiumthiocyanat, 81,5 %.
J. org. Chemistry 32, 218 (1967) — Ma. [Rd 647]

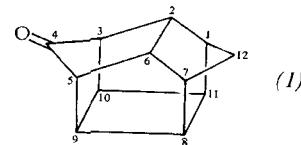
[Rd 647]

Die Existenz von tert.-Butylsulfensäure (1), der ersten aliphatischen Sulfensäure, wiesen J. Reid Shelton und K. E. Davis nach. (1) entsteht bei partieller Thermolyse (80°C) von Di-tert.-butylsulfoxid in verschiedenen Lösungsmitteln. Als Endprodukt erscheint das Thiosulfinat (2). (1) wurde



durch NMR- und IR-Spektrum sowie durch Additionsreaktionen an elektrophile Olefine nachgewiesen. Addition an Äthylacrylat gab β -(tert.-Butyl-sulfinyl)propionsäure-äthylester, an Propiolsäure-methylester (unter Verlust von Isobutylene) Bis(*trans*-methoxycarbonylvinyl)sulfoxid (Diaddukt) (3). / J. Amer. chem. Soc. 89, 718 (1967) / -Ma. [Rd 652]

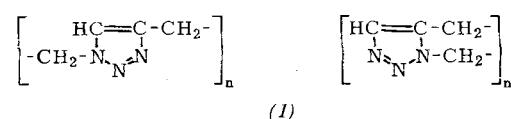
Das „Vogelkäfig-keton“ (*I*) (Hexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}.-0^{8,11}]dodecan-4-on) und einige Derivate stellten *R. J. Stedman* und *L. S. Miller* dar. Die Synthese von (*I*) aus 1,2,3,4,7,7-Hexachlororbornadien und dem Äthylenketal von Tetrachlorcyclopentadienon bzw. der letztgenannten Verbindung und Vinylchlorid gelingt in vier bzw. sechs Stufen über stereo-selektive Diels-Alder-Reaktionen, an die sich photochemische Prozesse anschließen.



Die Struktur von (I), $F_p = 180\text{--}182^\circ\text{C}$, wird u.a. durch IR-, NMR- und Massenspektrum bewiesen. / J. org. Chemistry 32, 35 (1967) / -WG. [Rd 670]

[Rd 670]

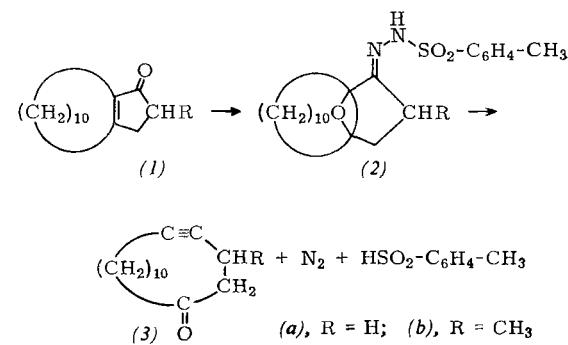
Die Polymerisation von 4-Azido-1-butin durch innere 1,3-dipolare Addition zu einem Polyäthylentriazol (1) beschreiben K. E. Johnson, J. A. Lovinger, C. O. Parker und M. G. Baldwin. 4-Azido-1-butin ließ sich aus 3-Butinyl-p-tolulsulfonat und NaN₃ in Sulfolan/Wasser herstellen (69% Ausbeute) und durch Bulkpolymerisation oder Fällungspolymerisation



aus siedendem Benzol polymerisieren. Das Produkt zeigt unter 320 °C keinerlei thermische Zersetzung. (1) enthält ein Gemisch von 1,4- und 1,5-substituierten Triazolringen. / Polymer Letters 4B, 977 (1966) / -Ma. [Rd 648]

[Rd 648]

Eine neuartige Fragmentierung cyclischer α,β -ungesättigter Carbonylsysteme entdeckten A. Eschenmoser, D. Felix und G. Ohloff. Die bicyclischen Ketone (1a) und (1b) werden zu-



nächst epoxidiert und anschließend in die α,β -Epoxy-*p*-toluolsulfonylhydrazone (*2a*) bzw. (*2b*) übergeführt, die mit zwei Äquivalenten Natriumäthylat in DMSO 20 Std. gerührt werden. Dabei entstehen wie erwartet 4-Cyclopentadecen-1-on (*3a*) ($F_p = 40^\circ\text{C}$, 60–65 % Ausbeute) bzw. (*3b*). Die Struktur von (*3a*) wird u.a. durch katalytische Hydrierung zu Exalton bewiesen, die Struktur von (*3b*) durch Hydrierung zu rac. Muscon. / Helv. chim. Acta 50, 708 (1967) / -WG. [Rd 706]