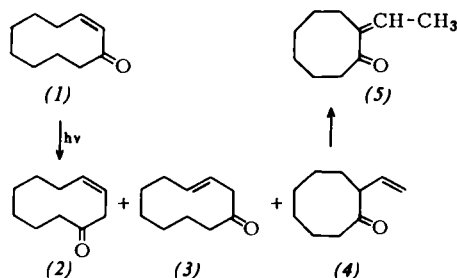
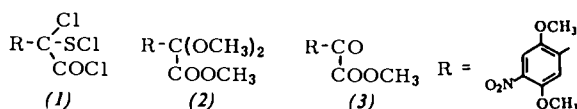


Die photochemische Umlagerung von *cis*-2-Cyclodecenon (1) untersuchten R. G. Carlson und J. H. Bateman. Bestrahlen einer 1-proz. Lösung in Benzol oder tert. Butanol bewirkte schnelle Isomerisierung zu *cis*- und *trans*-3-Cyclodecenon [(2) bzw. (3)], woran sich langsamer die Bildung von 2-Vinylcyclooctanon (4) anschloß (ca. 35 %). (4) isomerisiert leicht



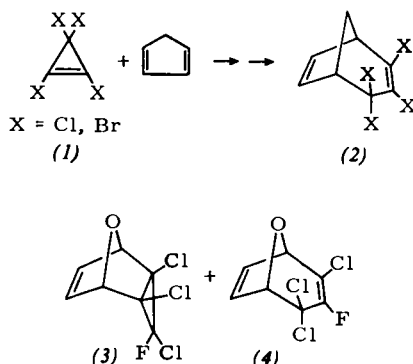
zu 2-Äthylidencyclooctanon (5). Die neuartige photolytische Ringkontraktion zu (4) ist reversibel. / Tetrahedron Letters 1967, 4151 / -Ma. [Rd 818]

Eine neue Reaktion von Thionylchlorid mit einer Carbonsäure in Gegenwart von tert. Amin beschreiben M. S. Simon, J. B. Rogers, W. Saenger und J. Z. Gougoutas. 2,5-Bis(methoxy)-4-nitrophenyllessigsäure gab hierbei mit ca. 80 % Ausbeute eine S-haltige Verbindung, die durch Röntgenstrukturanalyse als α -Chlor- α -chlorsulfonyl-2,5-bis(methoxy)-4-nitrophenylacetylchlorid (1) identifiziert wurde. Phenyllessigsäure lieferte eine analoge Verbindung, so daß die Reaktion verallgemeinerungsfähig sein dürfte. (1) bildet mit Wasser die substituierte Phenyllessigsäure zurück; mit siedendem CH_3OH entsteht der Ketalster (2), mit siedendem Wasser/ CH_3OH daneben der Ketoester (3). Mit DMSO reagiert (1) bei



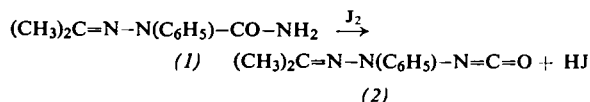
100 °C lebhaft unter Bildung von 2,5-Bis(methoxy)-4-nitrobenzoesäure. / J. Amer. chem. Soc. 89, 5838 (1967) / -Ma. [Rd 822]

Die Reaktion halogenierter Cyclopropene mit 1,3-Dienen untersuchten S. W. Tobey und D. C. F. Law. Tetrachlor- und Tetrabrom-cyclopropen (1) reagieren mit überschüssigem Cyclopentadien bei Raumtemperatur, wahrscheinlich über eine tricyclische Zwischenstufe, in sehr guter Ausbeute zu (2); analog reagiert Furan. 1,2,3-Trichlor-3-fluorcyclopropen ergibt mit Furan zwei Produkte: die tricyclische Verbindung

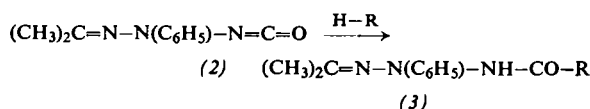


(3) (Diels-Alder-Addukt) und die umgelagerte bicyclische Verbindung (4). Stabile Diels-Alder-Addukte entstehen auch aus 1,3-Butadien und Tetrahalogenocyclopropenen bei 100 °C. Die Reaktionsfähigkeit von (1) nimmt in der Reihe $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ ab. / Chem. Engng. News 45, Nr. 42, S. 45 (1967) / -Ma. [Rd 814]

Eine neue Synthese von Triazan-Derivaten beschreiben D. J. Blackstock und D. A. R. Happer. Aceton-2-phenylsemicarbazon (1) reagiert quantitativ mit 1 mol J_2 zum Iso-cyanat (2), das durch Hofmannsche Umlagerung entsteht:



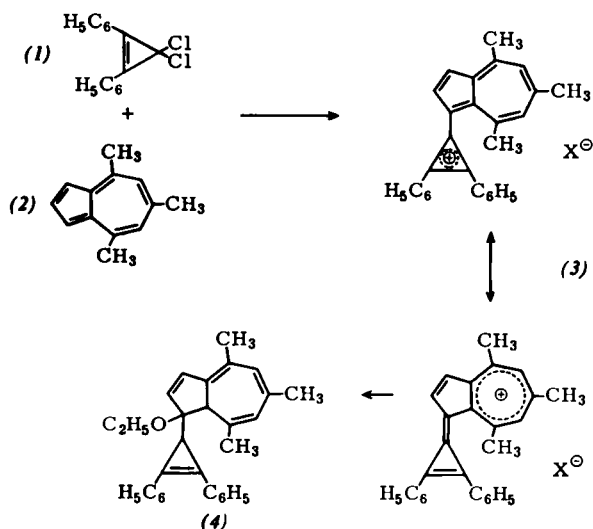
(2), $\text{Kp} = 91-93^\circ\text{C}/0,5$ Torr, reagiert mit Alkoholen oder Aminen zu Harnstoffen bzw. Urethanen (3):



$\text{R} = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OC}(\text{CH}_3)_3, \text{NH}_2, \text{NC}_5\text{H}_{10}$

Die Triazan-urethane (3) lassen sich auch direkt aus dem Semicarbazon (1) mit 1 mol J_2 und 3 mol Na-Alkoxid, die Harnstoffderivate mit 1 mol J_2 , 2 mol Na-Alkoxid und 1 mol NH_3 oder Amin gewinnen. Aceton-2-phenylthiosemicarbazon gab mit 65 % Ausbeute ein Isothiocyanat, das analoge Triazan-Derivate lieferte. / Chem. Commun. 1968, 63 / -Ma. [Rd 820]

Die Synthese eines Cyclopropenyliden-azuleniumsals (3) beschreiben B. Föhlisch und P. Bürgle. 4,6,8-Trimethylazulen (2) reagiert mit der äquimolekularen Menge 3,3-Dichlor-1,2-diphenylcyclopropen (1), das aus Diphenylcyclopropenon und Phosgen leicht darstellbar ist, in Benzol unter Erwärmen zu dem rotbraunen Chlorid (3). Dieses kann leicht in das



stabilere Perchlorat ($\text{X} = \text{ClO}_4$) übergeführt werden (Ausb. 67 %, Zers.-P. = 199–200 °C). Nucleophile Addition von Äthanol an (3) ergibt das blauviolette Azulen-Derivat (4) (Ausb. 81 %, Zers.-P. = 160 °C). Die Bildung von Calicen-Derivaten wurde bei der nucleophilen Reaktion dagegen nicht beobachtet. / Liebigs Ann. Chem. 705, 164 (1967) / -DK. [Rd 796]