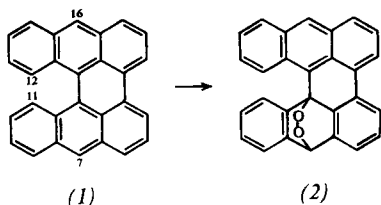
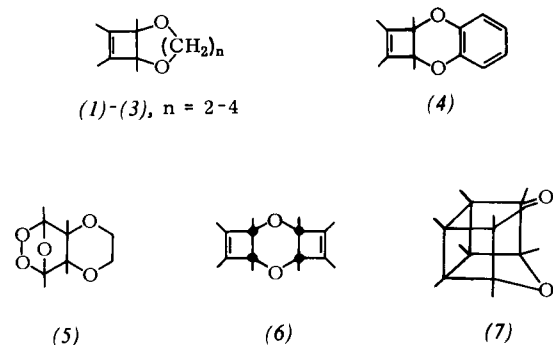


Die Konstitution des Photooxids von Dibenzo[*a,o*]perylen bewiesen H. Brockmann und F. Dicke. Dibenzo[*a,o*]perylen (1), durch Dehydrierung seines 7,16-Dihydroderivats mit Kupferpulver in der Gasphase bei 330 °C dargestellt (rote Prismen mit 1.13% CS₂, 50% Ausbeute), geht bei Belichtung der roten Lösung in Schwefelkohlenstoff in eine gelbe Lösung



des Photooxids (2) über (gelbe Prismen mit 1.43% CS₂, 70% Ausbeute). Die Struktur wurde aus den Elektronenspektren und dem NMR-Spektrum abgeleitet. Weder (1) noch (2) sind planar gebaut. / Chem. Ber. 103, 7 (1970) / —Kr. [Rd 146]

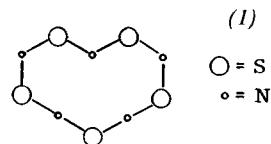
Dioxa-bicyclo[*n.2.0*]alkene (1)–(4) stellten R. Criegee und R. Rucktäschel dar, um Valenzisomerisierung und Ozonisierung studieren zu können. Die konrotatorische Öffnung des viergliedrigen Ringes muß eine *trans*-Doppelbindung erzeugen, was erst von einer Gliederzahl des entstehenden Ringes ab etwa 10 ohne wesentliche Spannung möglich ist. (1), (2) und (4) konnten u. a. aus Äthylenglykol, 1,3-Propandiol bzw.



Brenzcatechin und Tetramethylcyclobuten-1,2-diol gewonnen werden; (3) bildete sich bei der Umsetzung von 3-Chlor-1,2,3-trimethyl-4-methylcyclobuten mit dem Mononatriumsalz des 1,4-Butandisols zum Äther und dessen Cyclisierung. (1)–(4) geben jeweils zwei (*endo/exo*) monomere Ozonide; beispielsweise entstand aus (1) das Ozonid (5). Aus der Ozonidbildung wird auf *cis*-Verknüpfung in (1)–(4) geschlossen. Beim Erhitzen der Tetramethyl-1,2-cyclobutendiole mit Säuren in inerten Lösungsmitteln erhielten die Autoren drei isomere Tricyclen, von denen (6) (Fp = 171 °C) bei Belichtung in das Dioxa-bishomo-cubanderivat (7) übergeht. / Chem. Ber. 103, 50 (1970) / —Kr. [Rd 147]

Über Herstellung und Struktur des Cyclo-pentaschwefel-pentanitril-Kations (1) berichten A. J. Banister, P. J. Dainty, A. C. Hazell, R. G. Hazell und J. G. Lomborg. Die Schwefelnitrile S₂N₂, S₄N₄ und (SN)_x lassen sich als Glieder der Reihe SN⁺, S₂N₂⁺, S₃N₃⁺, S₄N₄⁺, S₅N₅⁺, S₆N₆⁺ ... (SN)_x auffassen. Das Kation S₅N₅⁺ wurde als erstes dieser Reihe in Form des Tetrachloroaluminats, S₅N₅AlCl₄, durch Zugabe von S₄N₄ zu einer Lösung von AlCl₃ in SOCl₂, 48 Std. Rühren bei Raumtemperatur und fraktionierende Kristallisation (unter

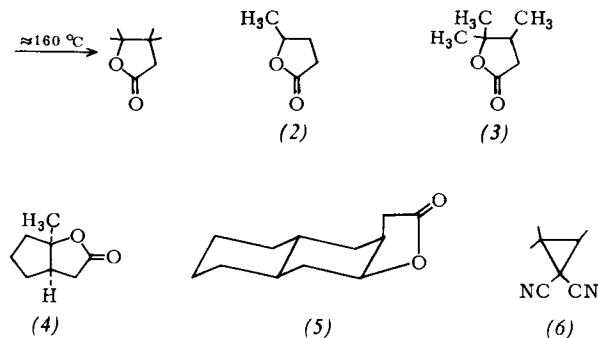
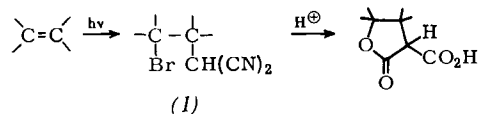
Einengen) in Form gelber Prismen, Fp = 181 °C, erhalten. Nach der röntgenographischen Untersuchung bildet (1) einen zehngliedrigen herzförmigen Ring, der fast planar ist



und etwa die Symmetrie mm2 aufweist. Der mittlere S—N-Abstand von 1.55 Å deutet auf erheblichen Doppelbindungscharakter hin. / Chem. Commun. 1969, 1187 / —Ma. [Rd 149]

Die Struktur des Se₈²⁺-Ions in Se₈(AlCl₄)₂ gleicht der des Bicyclo[3.3.0]octans und leitet sich vom Se₈-Ring in Kronenform durch Knüpfung einer 1,5-Bindung und Umklappen des Se-3-Atoms in eine *syn-cis-anti*-Konformation ab. Se₈²⁺ kann als Zwischenglied zwischen den 48-Elektronensystemen Se₈ und S₈ und dem 44-Elektronensystem S₄N₄ verstanden werden, in dem je zwei S-Atome ober- und unterhalb der N₄-Ebene liegen und transannular 1,5- und 3,7-verbrückt sind. Die Se—Se-Abstände entsprechen mit 2.32 ± 0.03 Å denen in Se₈; die Se—Se—Se-Winkel haben Werte von ≈ 98 ° außer an den Atomen 3 und 7, an denen sie ≈ 90 ° betragen. Die von R. K. McMullan, D. J. Prince und J. D. Corbett untersuchten Se₈(AlCl₄)₂-Einkristalle wurden durch Transport in der Gasphase erhalten; sie sind orthorhombisch, Raumgruppe Pca2₁, mit a = 14.92 ± 0.02, b = 10.67 ± 0.01 und c = 13.22 ± 0.01 Å; Z = 4. / Chem. Commun. 1969, 1438 / —HB [Rd 143]

Die Synthese von γ-Lactonen aus Alkenen beschreiben P. Boldt, W. Thielecke und J. Etzemüller. Radikalische Addition von Bromdicyanmethan an Alkene in Methylenechlorid unter Belichtung liefert 1-Brom-2-dicyanmethyl-alkane (1), die ohne Isolierung durch saure Hydrolyse und Decarboxylierung in guter Ausbeute in γ-Lactone übergehen. Cyclohexen



gibt stereoselektiv das *cis*-Lacton. Aus Propen, 2-Methyl-2-buten, 1-Methylcyclopenten und *trans*-1,2,3,4,4a,5,8,8a-Octahydronaphthalin werden die Lactone (2)–(5) in 78, 68, 66 bzw. 81% Ausbeute gewonnen. Die aus (1) durch γ-Abspaltung von HBr gut zugänglichen 1,1-Dicyan-cyclopropane (6) geben bei Hydrolyse und Decarboxylierung gleichfalls γ-Lactone. / Chem. Ber. 102, 4157 (1969) / —Ma. [Rd 152]