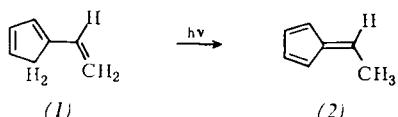


**Eine Photooxidation von Alkanen durch gelöstes Nitrobenzol**  
 findet (unter Stickstoff) beim Bestrahen mit einem Hg-Hochdruckbrenner statt, wie J. W. Weller und G. A. Hamilton mitteilen. Es werden Alkohole und Carbonylverbindungen in guter Ausbeute gebildet, z. B. aus Cyclohexan, Cyclohexanol und Cyclohexanon in 50% Ausbeute (bez. auf den O-Gehalt des verbrauchten Nitrobenzols). Die Untersuchung der Photooxidation von 2-Methylbutan zeigte, daß die relative Reaktionsfähigkeit von primärem, sekundärem und tertiärem Wasserstoff bei Pyrex- bzw. Vycor-Filter 1:19:300 bzw. 1:7:110 beträgt. Die Photooxidation von reinem *cis*- oder *trans*-1,2-Dimethylcyclohexan gab das gleiche Verhältnis von *cis*- und *trans*-tert.-Alkohol (1.6:1). Die Reaktion beginnt mit einer Wasserstoffabstraktion aus dem Alkan; anschließend reagiert das Alkylradikal. / Chem. Commun. 1970, 1390 / -Ma.

[Rd 275]

## **Photochemische sigmatrope 1,7-Verschiebung von Wasserstoff in einem semicyclischen Trien, 1-Vinylcyclopenta-1,3-dien (1), beobachteten erstmals L. J. M. van de Ven, J. L. M. Keulemans-**



*Lebbink, J. W. de Haan und H. Kloosterziel.* UV-Bestrahlung von (1) in 2,2,4-Trimethylpentan oder Äther bei  $-5^{\circ}\text{C}$  (Hg-Hochdruckbrenner) liefert fast quantitativ 6-Methylfulven (2). Die Verschiebung verläuft wahrscheinlich suprafacial. 1,7-sigmatrope Verschiebungen waren bisher nur bei Cycloheptatrien und dessen Derivaten bekannt. / Chem. Commun. 1970, 1509 / -Ma. [Rd 277]

[Rd 277]

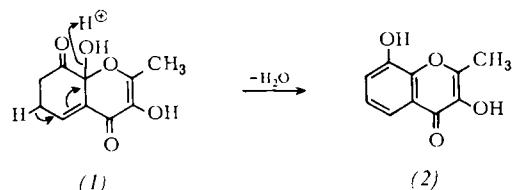
**Die Struktur des Aluminat-Ions** in alkalischen Lösungen untersuchten R. J. Moolenaar, J. C. Evans und L. D. McKeever anhand der IR-, Raman- und  $^{23}\text{Na}$ - sowie  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren. Es wurden Aluminatkonzentrationen von 0.5 bis 6 mol/l in leichtem und schwerem Wasser verwendet. Die Spektren bei niedrigen Al-Konzentrationen lassen sich am besten mit tetraedrischem  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  vereinbaren; bei Konzentrationen über 1.5 mol/l tauchen in den Schwingungsspektren neue Banden auf, und die  $^{27}\text{Al}$ -Resonanz wird breiter. Diese Änderungen werden mit einer Kondensation von  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  zu  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  gedeutet. Es wurden keine Hinweise auf die Existenz von  $\text{AlO}_2^-$  gefunden. / J. Phys. Chem. 74, 3629 (1970) / -Hz. [Rd 280]

[Rd 280]

**Die Molekùlbewegungen in kristallinem *o*- und *m*-Carboran** untersuchte R. H. Baughman durch NMR-Messungen, Röntgenbeugung und Kalorimetrie. Beide Moleküle haben nahezu die Form eines regelmäßigen Ikosaeders. Bei 25° C beträgt das zweite Moment der  $^1\text{H}$ -Resonanz 0.71 G $^2$  für *o*-Carboran und 0.82 G $^2$  für *m*-Carboran; für ein starres Gitter erwartet man theoretisch 34 G $^2$ , bei schneller isotroper Umorientierung 0.63 G $^2$ . Das *o*-Isomere wurde auch unter- und oberhalb Raumtemperatur untersucht: bei etwa +4° C wurde ein Phasenübergang mit der Umwandlungsenthalpie 0.84 kcal mol $^{-1}$  und der Entropie 3.0 cal mol $^{-1}$  grad $^{-1}$  gefunden. Auch unterhalb der Umwandlungstemperatur findet rasche Umorientierung statt. Bis -130° C wurde kein weiterer Phasenübergang nachgewiesen; demnach liegt der Übergang zur geordneten Phase bei noch tieferer Temperatur, oder die Nullpunktsentropie ist von Null verschieden. Bei etwa +200° C machen sich Translationsbewegungen der Moleküle im Gitter durch weitere Liniенverschärfung im NMR-Spektrum bemerkbar. / J. Chem. Phys. 53, 3781 (1970) / -Hz. [Rd 281]

[Rd 281]

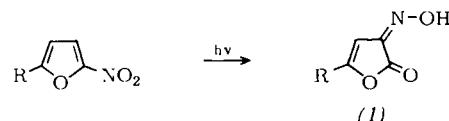
**Die Bildung aromatischer Verbindungen aus D-Glucuronsäure und D-Xylose** unter schwach sauren Bedingungen untersuchten *T. Popoff* und *O. Theander*. Nach Behandlung von D-Glucuronsäure in wäßriger Lösung ( $\text{pH} = 3.5\text{--}4.5$ ,  $96^\circ \text{C}$ , 48 Std.) wurden neben den bekannten Reaktionsprodukten Furfurol, Reduktinsäure und Furan- $\alpha$ -carbonsäure erstmals folgende phenolische Verbindungen identifiziert: Brenzcatechin, 2,3-Dihydroxytoluol, 2,3-Dihydroxybenzoësäure, 2,3-Dihydroxy-



droxyacetophenon, 3,8-Dihydroxy-2-methylchromon (2) und dessen Vorstufe (1). Die drei letzten Verbindungen entstanden auch aus D-Xylose. Die komplizierte Bildungsreaktion umfaßt Fragmentierung und Rekombination von Kohlenhydratfragmenten. / Chem. Commun. 1970, 1576 / -Ma.

[Rd 278]

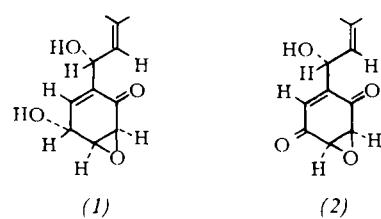
**Die Photoumlagerung von 2-Nitrofuran und 2-Nitropyrrol untersuchten R. Hunt und S. T. Reid.** Bestrahlung von 2-Nitrofuran in Methanol oder Aceton mit einem Hg-Mitteldruckbrenner gab 3-Hydroxyimino-2-oxo-2,3-dihydrofuran (1),  $F_p = 132^\circ \text{ C}$ . 5-Methyl-2-nitrofuran lieferte das 5-Methylderivat. 2-Nitropyrrol gab analog 3-Hydroxyimino-2-oxo-2,3-dihydropyrrol,  $F_p = 210^\circ \text{ C}$  (Zers.). Es wird anfängliche Umlagerung



ins Nitrit, dessen thermische oder photochemische Spaltung zu einem Furyloxy-Radikal und NO und schließlich Radikalreaktion an C-3 angenommen. 2-Nitrofuran verhält sich demnach wie konjugierte Nitroalkene (Umwandlung von  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -nitrostyrol in 1-Phenyl-1-hydroxyliminopropan-2-on). / Chem. Commun. 1970, 1576 / -Ma.

[Rd 279]

**Die Konstitution von Panepoxidon und verwandten Metaboliten**, die von den Pilzen *Panus rufus* und *Panus conchatus* (*Basidiomycetes, Agaricaleae*) gebildet werden, konnten Z. Kis, A. Closse, H. P. Sigg, L. Hruban und G. Snatzke aufklären: Panepoxidon (1), Panepoxidion (2), Neopanepoxidon, Iso-panepoxidon, 7-Desoxypanepoxidol, Neopanepoxidol. Die Absolutkonfigurationen wurden durch CD-Untersuchungen und Vergleiche mit strukturell verwandten Verbindungen wie Epoxidon, Terreinsäure und Terreminutin geklärt. (1) und (2) hemmen die Vermehrung des Mäuse-Mastzelltumors P-815 / Hely.



Chim. Acta 53, 1577 (1970) / -Ma.

[Rd 283]