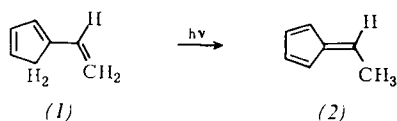


Eine Photooxidation von Alkanen durch gelöstes Nitrobenzol findet (unter Stickstoff) beim Bestrahlen mit einem Hg-Hochdruckbrenner statt, wie *J. W. Weller* und *G. A. Hamilton* mitteilen. Es werden Alkohole und Carbonylverbindungen in guter Ausbeute gebildet, z. B. aus Cyclohexan, Cyclohexanol und Cyclohexanon 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-Strahlung von (1) in 2,2,4-Trimethylpentan oder Äther bei -5°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]

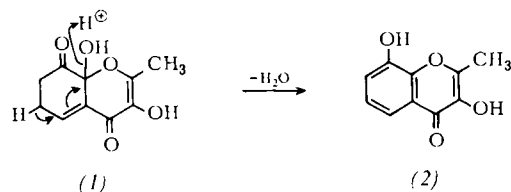
Die Struktur des Aluminat-Ions in alkalischen Lösungen untersuchten *R. J. Moolenaar, J. C. Evans und L. D. McKeever* anhand der IR-, Raman- und ^{23}Na - sowie ^{27}Al -NMR-Spektren. Es wurden Aluminatkonzentrationen von 0,5 bis 6 mol/l in leichtem und schwerem Wasser verwendet. Die Spektren bei niedrigen 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}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 AlO_2^- gefunden. / J. Phys. Chem. 74, 3629 (1970) / -Hz. [Rd 280]

{Rd 280}

Die Molekülbewegungen 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 ^1H -Resonanz 0.71 G² für *o*-Carboran und 0.82 G² für *m*-Carboran; für ein starkes Gitter erwartet man theoretisch 34 G², bei schneller isotroper Umorientierung 0.63 G². 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 Nullpunksentropie ist von Null verschieden. Bei etwa +200° C machen sich Translationsbewegungen der Moleküle im Gitter durch weitere Linienverschärfung im NMR-Spektrum bemerkbar. / *J. Chem. Phys.* 53, 3781 (1970) / -Hz. [Rd 281]

[Rd 281]

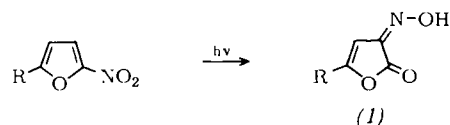
Die Bildung aromatischer Verbindungen aus D-Glucuronsäure und D-Xylose unter schwach sauren Bedingungen untersuchten *T. Popoff* und *O. Theander*. Nach Behandlung von D-Glucuronsäure in wäßriger Lösung (pH = 3.5–4.5, 96° C, 48 Std.) wurden neben den bekannten Reaktionsprodukten Furfurol, Reduktinsäure und Furan- α -carbonsäure erstmals folgende phenolische Verbindungen identifiziert: Brenzcatechin, 2,3-Dihydroxytoluol, 2,3-Dihydroxybenzoesäure, 2,3-Dihy-



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]

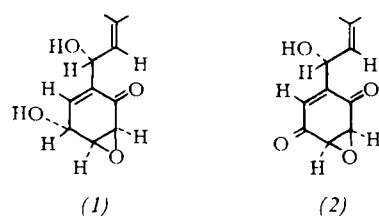
Die Photoumlagerung von 2-Nitrofuran und 2-Nitropyrrol untersuchten *R. Hunt* und *S. T. Reid*. Bestrahlung von 2-Nitrofuran in Methanol oder Aceton mit einem Hg-Mitteldruckbrenner gab 3-Hydroxyimino-2-oxo-2,3-dihydrofuran (1), Fp = 132° C. 5-Methyl-2-nitrofuran lieferte das 5-Methylderivat. 2-Nitropyrrol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



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

[Rd 279]

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



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

[Rd 283]