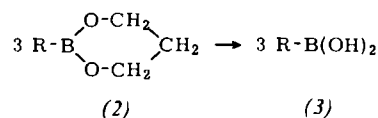
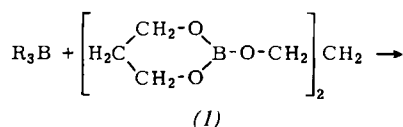


Zwischen einer konzertierten $[\sigma_2 + \pi_2]$ -Addition und einer schrittweisen Reaktionssequenz bei der Umlagerung des α,β -ungesättigten δ -Diketons (8) zu den Cyclopropyldiketonen (9) und (10) konnte durch die Einführung einer 4α -CD₃-Gruppe als stereochemische Sonde unterschieden werden. In den aus dem markierten Endion resultierenden Produkten vom Typ (9) und (10) waren die unterschiedlichen geminalen Methylgruppen an C-4 sterisch äquilibriert, während das zurückgewonnene Ausgangsmaterial keine derartige Isomerisierung aufwies^[6]. Dieser Befund schließt einen Synchronprozeß aus und fordert ein Zwischenprodukt, in welchem durch Rotation um die C-4-C-5-Bindung die sterische Äquilibrierung eintritt.

Beim Bis-enon (11) stellte sich die Frage, welcher der Enon-gruppierungen der Anregungszustand zuzuschreiben ist, der die Umlagerung zu (12) auslöst. Die Reaktionen von (8) und (11) werden durch geeignete Triplettenergie-Acceptoren gelöscht. Eine Kombination von Phosphoreszenzstudien an (8) und (11) sowie an Ring-A- und -B-Enon-Modellverbindungen und dem Einsatz von Sensibilisatoren und Löschern mit verschiedenen Triplettenergien zeigte, daß E_T (Ring A) < E_T (Ring B) und daß die Triplettenergie des reaktiven Zustands von (11) im Ring-A-Enon lokalisiert ist^[7].
[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 18. Dezember 1970 in Freiburg] [VB 267]

RUNDSCHAU

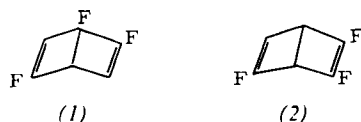
Eine einfache, allgemeine Synthese von Alkanboronsäuren (3) und deren Estern (2) beschreiben H. C. Brown und S. K. Gupta. Olefine werden in THF mit Boran hydroboriert. Die resultierenden Trialkylborane geben mit Verbindung (1) („Trimethylenborat“) bei 120°C in Gegenwart katalytischer Mengen Diboran in THF fast quantitativ 2-Alkyl-1,3,2-dioxaborinane (2), deren Hydrolyse in siedendem Wasser zu den Alkanboronsäuren führt. Beispiele für (2): R = n-Butyl, 80% Ausbeute (isoliert); Isobutyl, 88%; sek.-Butyl, 85%; n-Pentyl, 90%; Cyclopentyl, 80%; Cyclohexyl, 90%; exo-Norbornyl, 86%.



/ J. Amer. Chem. Soc. 92, 6983 (1970) / -Ma.

[Rd 300]

Die Photoisomerisation von 1,2,4-Trifluorbenzol in der Dampfphase beim Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm gibt nach G. P. Semeluk und R. D. S. Stevens zwei Hauptprodukte. Sie wurden nach gaschromatographischer Trennung durch Massen-, UV-, IR- und NMR-Spektroskopie als 1,2,5-Trifluorbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (1) und 2,3,5-Trifluorbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (2) identifiziert. Die Quantenausbeuten sind klein. 674 Torr O₂ verhindern die Entstehung beider Verbindungen, die als Trifluor-„Dewar-Benzole“ angesehen werden können, nicht vollständig. Dies deutet auf Bildung aus dem angeregten Singulettzustand, nicht aus dem Triplettzustand, von 1,2,4-Trifluorbenzol.

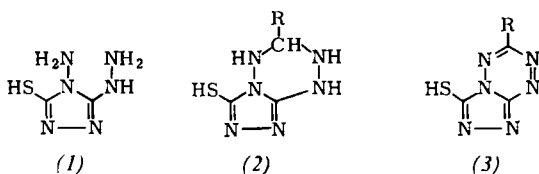


/ Chem. Commun. 1970, 1720 / -Ma.

[Rd 301]

Eine neue empfindliche und spezifische Reaktion zum Nachweis von Aldehyden geben R. G. Dickinson und N. W. Jacobsen an. 4-Amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol (1), das leicht aus Hydrazinhydrat und zahlreichen offenkettigen wie cyclischen Thioureidoverbindungen herstellbar ist, kondensiert sich

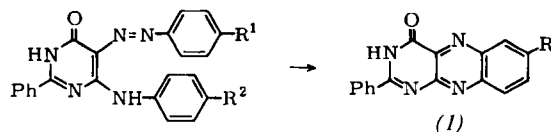
in 1 N NaOH mit der Formylgruppe zum unbeständigen, O₂-empfindlichen Tetrahydro-triazolo [4, 3-b]tetrazin (2), das vom Luftsauerstoff rasch zum violetten (3) oxidiert wird. Der Farbton hängt vom Substituenten R ab (Absorption bei 520–555 nm). Die Reaktion ist noch bei Konzentrationen von 10⁻⁴ mol/l zu beobachten. Ketone, Ester, Amide, Hydrazine, Hydroxylamine, Chinone, Aminophenole, Harnsäure, Ameisensäure geben keine violetten Kondensationsprodukte.



/ Chem. Commun. 1970, 1719 / -Ma.

[Rd 302]

Eine neue Alloxazin-Synthese teilen F. Yoneda, M. Ichiba, K. Ogiwara und S. Nishigaki mit. Erhitzen von 6-Anilino-4-hydroxy-5-p-nitrophenylazo-2-phenylpyrimidinen mit 10% konz. Schwefelsäure in Eisessig (130–140°C, 3 Std.) gibt 2-Phenyl-2-desoxyalloxazin (1) in 83% Ausbeute. Essigsäure oder Trifluoressigsäure allein ermöglichten keine Cyclisierung. Die 5-Phenyl- oder 5-p-Chorphenylazo-Verbindungen ließen sich nicht cyclisieren. Wichtige, die Reaktion beeinflussende Faktoren sind Acidität des Lösungsmittels (keine Reaktion mit 20-proz. H₂SO₄) und Gegenwart einer stark elektronenziehenden Gruppe wie NO₂ im 5-Phenylazo-Substituenten.



$R^1 = NO_2, R^2 = H, Cl, Br$ $R = H, Cl, Br$ (83,84,92%)

/ Chem. Commun. 1971, 23 / -Ma.

[Rd 306]

Methylchlorcarben erhielten R. A. Moss und A. Mamantov durch Photolyse von Methylchloridiazirin ($\lambda > 300$ nm) in Tetramethyläthylen, Trimethyläthylen, Isobuten, cis-Buten und trans-Buten, wobei Addition zu den erwarteten Cyclopropanen eintrat. Bei 25–30°C betrug die relative Reaktionsfähigkeit 3.87, 2.44, 1.00, 0.74 und 0.52. Die Addition an cis-Buten und trans-Buten verlief stereospezifisch. Durch Umlagerung von Methylchlorcarben wurde gleichzeitig Vinylchlorid gebildet.
/ J. Amer. Chem. Soc. 92, 6951 (1970) / -Ma.

[Rd 311]