

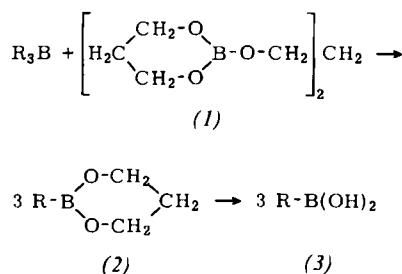
Zwischen einer konzertierten  $[_6 + \pi 2]$ -Addition und einer schrittweisen Reaktionssequenz bei der Umlagerung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\delta$ -Diketons (8) zu den Cyclopropyldiketonen (9) und (10) konnte durch die Einführung einer  $4\alpha$ -CD<sub>3</sub>-Gruppe als stereochemische 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<sup>[6]</sup>. 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 Enongruppierungen der Anregungszustand zuzuschreiben ist, der die Umlagerung zu (12) auslöst. Die Reaktionen von (8) und (11) werden durch geeignete Tripletternergie-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 Triplettergien zeigte, daß  $E_T$  (Ring A) <  $E_T$  (Ring B) und daß die Triplettergie des reaktiven Zustands von (11) im Ring-A-Enon lokalisiert ist<sup>[7]</sup>.

[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 18. Dezember 1970 in Freiburg] [VB 267]

## RUNDSCHAU

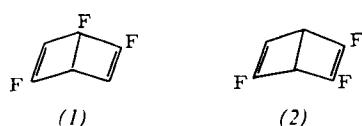
**Eine einfache, allgemeine Synthese von Alkanboronsäuren (3) und deren Estern (2)** beschreiben H. C. Brown und S. K. Gupta. Olefine werden in THF mit Boran hydroboriert. Die resultierenden Trialkylborane geben mit Verbindung (1) („Trimethylenborat“) bei 120°C in Gegenwart katalytischer Mengen Diboran 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 Bestrahen 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 Quantausbeuten sind klein. 674 Torr O<sub>2</sub> 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 Tripletzustand, von 1,2,4-Trifluorbenzol.

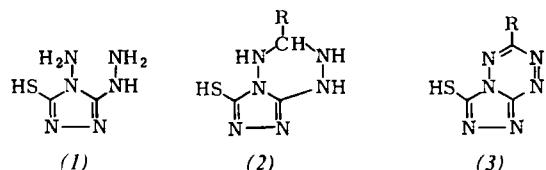


/ Chem. Commun. 1970, 1720 / -Ma.

[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-mercaptop-1,2,4-triazol (1), das leicht aus Hydrazinhydrat und zahlreichen offenkettigen wie cyclischen Thioureidoverbindungen herstellbar ist, kondensiert sich

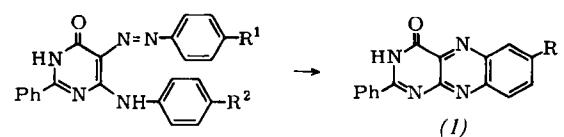
in 1 n NaOH mit der Formylgruppe zum unbeständigen, O<sub>2</sub>-empfindlichen Tetrahydro-triazolo[4,3-b]tetrazin (2), das vom Luftsauerstoff rasch zum violetten (3) oxidiert wird. Der Farbton hängt vom Substituenten R ab (Absorption bei 520–555 nm). Die Reaktion ist noch bei Konzentrationen von 10<sup>-4</sup> 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 ermöglichen 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. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Gegenwart einer stark elektronenanziehenden Gruppe wie NO<sub>2</sub> im 5-Phenylazo-Substituenten.



R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = 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 Methylchloridazirin ( $\lambda > 300$  nm) in Trimethyläthylen, 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]