

Tabelle 1. Ausbeuten der Bromhydride (4) [a] und der Cyclobutanone (5) [b] bezogen auf eingesetztes Dibromcyclopropan (erhalten aus (1) + „CBr₂“).

| R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | Ausbeuten [%] |
|-----------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|--|---------------------------------|------------------|
| | | | | | | (4) [a] (5a) [b] |
| H | H | H | n-C ₁₀ H ₂₁ | CH ₃ | CH ₃ | 70 [b] |
| H | H | CH ₃ | CH ₃ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 95 [b] |
| H | —(CH ₂) ₄ — | | H | —(CH ₂) ₅ — | | 40 |
| H | —(CH ₂) ₄ — | | H | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 85 |
| H | —(CH ₂) ₄ — | | H | H | n-C ₄ H ₉ | 85 |
| H | —(CH ₂) ₄ — | | H | H | C ₆ H ₅ | 87 [6] |
| H | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 70 [b] |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 58 |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 90 |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | —CH=CH—(CH ₂) ₃ — | | 35 |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | n-C ₄ H ₉ | 80 |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | C ₆ H ₅ | 84 |

[a] Bisher ist nur eine Verbindung dieses Typs beschrieben: K. G. Taylor et al., J. Org. Chem. 37, 2437 (1972).

[b] Nur bei den Produkten der Zeilen 1, 2 und 7 dieser Tabelle ist (5a) von (5b) verschieden. Wir haben die in diesen Fällen erhaltenen, analysenreinen Gemische, in denen stets ein Isomeres stark überwiegt, noch nicht getrennt (vgl. [5, 7]).

sind in der Literatur belegt und stellen letztlich Funktionalisierungen der Doppelbindung von (1) unter C—C-Verknüpfung dar.

Eingegangen am 23. Januar 1974 [Z 988]

[1] a) Baeyer-Villiger-Oxidation von Vierringketonen zu γ -Lactonen: S. L. Friess u. P. E. Frankenb, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2679 (1952); E. J. Smutny u. J. D. Roberts, ibid. 77, 3420 (1955); H. Bestian u. D. Günther, Angew. Chem. 75, 841 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 608 (1963); D. C. Dittmer et al., Chem. Ind. (London) 1964, 152; und [1b–1d]; b) E. J. Corey, Z. Arnold u. J. Hutton, Tetrahedron Lett. 1970, 307; c) Y. Tsuda, T. Tanno, A. Urai u. K. Isobe, ibid. 1971, 2009; d) B. M. Trost, Fortschr. Chem. Forsch. 4/1, 1 (1973), und dort zit. Lit.; B. M. Trost, D. Keeley u. M. J. Bogdanowicz, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3068 (1973).

[2] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Bd. IV/4, Thieme, Stuttgart 1971, S. 180ff. und dort zit. Lit.; J. Marchand-Brynaert u. L. Ghosez, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2870 (1972).

[3] a) W. v. E. Doering u. A. K. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 76, 6162 (1954); b) M. Makosza u. M. Fedoryński, Synth. Commun. 3, 305 (1973);

L. Skattebol, G. Aziz Abskharoun u. T. Greibrokk, Tetrahedron Lett. 1973, 1367; c) D. Seyerth, J. M. Burlitch, R. J. Minasz, J. Y.-P. Mui, H. D. Simmons, Jr., A. J. H. Treiber u. S. R. Dowd, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4259 (1965).

[4] W. R. Moore u. H. R. Ward, J. Org. Chem. 25, 2073 (1960); G. Köbrich et al., Angew. Chem. 79, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 41 (1967); D. Seyerth u. R. L. Lambert, Jr., J. Organometal. Chem. 55, C 53 (1973).

[5] J. R. Salaün u. J. M. Conia, Chem. Commun. 1971, 1579; D. H. Aue, M. J. Meshishnek u. D. F. Shellhamer, Tetrahedron Lett. 1973, 4799.

[6] Im Falle von (4), R¹ = R⁴ = H, R² = R³ = —(CH₂)₄—, R⁵ = H, R⁶ = C₆H₅, gelang uns die Überführung in das Cyclobutanon durch 24stündiges Röhren einer Benzollösung des Bromhydins mit 50proz. wäßriger NaOH und katalytischen Mengen Triäthyl-benzylammoniumchlorid, also unter „Makosza-Bedingungen“ [3b].

[7] H. Staudinger u. E. Suter, Ber. Deut. Chem. Ges. 53, 1092 (1920); R. Huisgen u. L. A. Feiler, Chem. Ber. 102, 3391 (1969); R. C. Cookson, A. G. Edwards, J. Hudec u. M. Kingsland, Chem. Commun. 1965, 98.

[8] R. J. Ellis u. H. M. Frey, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 221; W. R. Roth u. J. König, Liebigs Ann. Chem. 688, 28 (1965).

RUNDSCHAU

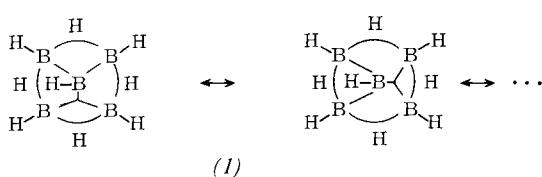
Reviews /

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Mit der Chemie des Pentaboran(9) (B₅H₉) (1) befasst sich D. F. Gaines. Die fünf B-Atome in (1) sind etwa in Form einer quadratischen Pyramide angeordnet. Alkylierungen und Halogenierungen sowie Addition von Olefinen in Gegenwart starker Lewis-Säuren finden vorzugsweise an der apikalen Position (B-1) statt; unter den Bedingungen der nucleophilen

Substitution wird (in schlechterer Ausbeute) das äquatoriale B-2 angegriffen. B₅H₉ bildet mit stärkeren Lewis-Basen Addukte vom Typ B₅H₉·2L. Durch Deprotonierung von B₅H₉, z. B. mit Alkalimetallhydriden, entsteht das Anion B₅H₈⁻; wahrscheinlich wird ein Brückenwasserstoffatom entfernt. Das Anion reagiert mit zahlreichen Verbindungen der III., IV. und V. Gruppe. [The Chemistry of Pentaborane (9). Accounts Chem. Res. 6, 416–421 (1973); 61 Zitate]

[Rd 693 –L]



Den Inositphosphatid-Stoffwechsel in extern stimulierten Zellen besprechen E. G. Lapetina und R. H. Mitchell. Inositphosphatide werden in vielen Gewebetypen nach Zugabe verschiedenartiger Verbindungen beschleunigt umgesetzt. Der Angriffspunkt dieser Stimulation ist wahrscheinlich die auf der Zelloberfläche stattfindende Spaltung von Inositphosphatiden zu Diacylglycerinen und cyclischem Inositol-1,2-phosphat oder Inositol-1-phosphat. Anschließend findet innerhalb der Zelle die Resynthese des Inositphosphatids statt. Man kennt bisher noch keine biologische Funktion dieser Erscheinung, es handelt

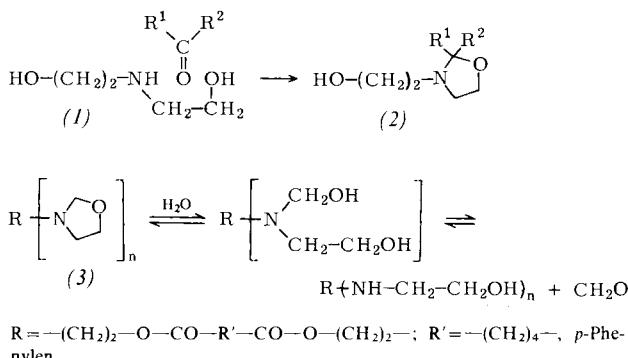
sich jedoch um ein von cyclischem AMP unabhängiges Regulationsphänomen. [Phosphatidylinositol Metabolism in Cells Receiving Extracellular Stimulation. FEBS Lett. 31, 1-10 (1973); 94 Zitate]

[Rd 678 -R]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Polyfunktionelle Ester der N-Hydroxyalkyloxazolidine vom Typ (3) geben mit Polyisocyanaten stabile Mischungen, die erst bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit aushärten. Die Verbindungen (3) erhält man durch Umesterung von Hydroxyalkyloxazolidinen (2) mit Estern mehrbasiger Carbonsäuren wie Dimethylterephthalat oder -adipat. Die Verbindungen (2) entstehen bei Einwirkung von Aldehyden oder Ketonen auf Iminodialkohole (1). Durch Wasser wird der Ring von (3) geöffnet.



Die Polyisocyanate reagieren sowohl mit den Hydroxygruppen als auch mit dem Amin unter Bildung hochpolymerer Materialien. Aus den Methacrylsäureestern von (2) lassen sich mit Isocyanaten unter Zutritt von Luftfeuchtigkeit härtbare Acrylatlacke bereiten. [DOS 1952092, 1952091, 2018233; Rohm and Haas Company, Philadelphia (USA)]

[PR 185 -W]

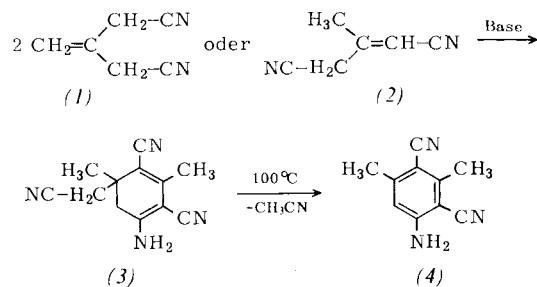
Oxalsäure und ihre Ester werden durch Reaktion von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff in wässriger bzw. alkoholischer Phase erhalten. Die Oxidation wird vorzugsweise in einem Druckbereich von 20–200 Atmosphären und unter Erwärmung auf mindestens 40°C in Gegenwart eines im Reaktionsmedium



löslichen Katalysatorsystems aus Palladiumchlorid, Kupfer(II)-chlorid und Lithiumchlorid durchgeführt. [DOS 2213435; Röhm GmbH, Darmstadt]

[PR 172 -D]

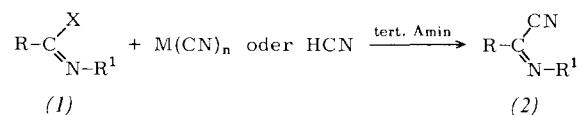
2,4-Dicyan-3,5-dimethyl-anilin (4) wird aus β -Methylen-glutarsäuredinitril (1) oder β -Methyl-glutaconsäuredinitril (2) in guten Ausbeuten erhalten, wenn die basenkatalysierte Dimerisierung von (1) bzw. (2) oberhalb 100°C ausgeführt wird. Unter diesen Bedingungen aromatisiert das isolierbare Cycli-



sierungsprodukt (3) unter Abspaltung von Acetonitril zu (4). (4) ist Ausgangsmaterial zur Herstellung von Azofarbstoffen. [DOS 2222381; Bayer AG, Leverkusen]

[PR 177 -A]

Ein neues Verfahren zur Herstellung von α -Iminonitrilen (2) beruht auf der Umsetzung von Imidhalogeniden (1) mit Metallcyaniden oder mit Blausäure in Gegenwart eines tertiären



Amins (R, R¹ = Alkyl, Aryl u.a.; R¹ auch: sek. Amin, RO). [DOS 2221771; Bayer AG, Leverkusen]

[PR 184 -K]

NEUE BÜCHER

Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie.

Von R. Bock. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1972. 1. Aufl., 232 S., 46 Abb., 75 Tab., geb. DM 64.—. Analysenproben in eine chemischen oder physikalischen Analysenmethoden zugängliche Form zu überführen, erreicht man durch geeignete Verfahren der Probenvorbereitung. Durch Schmelzen können beispielsweise in Säuren oder Alkalien unlösliche feste Proben aufgeschlossen werden, nach Aufschließen durch oxidierende Verfahren lässt sich der Phosphor- oder Borgehalt organischer Substanzen bestimmen, durch Verbrennen dieser oder gasförmiger Proben und anschließende Absorption der Verbrennungsgase in alkalischen Flüssigkeiten der Schwefelgehalt. Der Autor hat es verstanden, die vielfältigen Methoden der Probenvorbereitung geschlossen zu behandeln und auf ihre Fehlerquellen hinzuweisen, die ja mit glei-

chem Gewicht in die Richtigkeit eines analytischen Gesamtergebnisses eingehen wie die anschließende quantitative Bestimmung, denen aber – ebenso wie der Probenahme – häufig nicht die notwendige Beachtung und Sorgfalt geschenkt wird.

Die Monographie ist unter Berücksichtigung von rund 1600 weit verstreuten und oft schwer zu findenden Literaturstellen systematisch und sorgfältig aufgebaut. Der erste Abschnitt behandelt Allgemeines zu den Aufschlußmethoden, die Durchführung der Aufschlüsse, zweckmäßige Gefäßmaterialien sowie Fehlerquellen und Verlust von Substanz, schließlich auch die Berücksichtigung von Blindwerten. Im zweiten Abschnitt wird das rein physikalische Lösen anorganischer und organischer Substanzen behandelt, im dritten das Aufschließen durch Wärme, elektrische Energie, UV- und γ -Strahlung, also Abbaumethoden durch Pyrolyse, Funkenentladung, Elektronenbeschuß