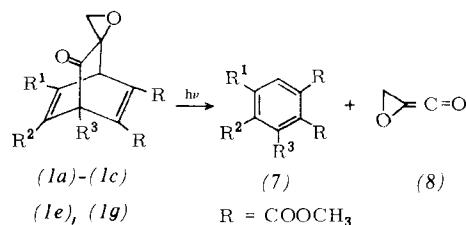


Bei der direkten Bestrahlung der spirooxiran-substituierten Bicyclo[2.2.2]octadienone (1) ( $\lambda > 300$  nm; 1 g/65 ml Chloroform in Gegenwart von Äthanol) bildete sich in glatter Reaktion neben den Dimethylestern substituierter Phthalsäuren (7) das bisher unbekannte Keten 2-Carbonyloxiran (8), das mit Äthanol abgefangen und als Glycidäureäthylester charakterisiert wurde (Ausbeute 66%). Aus den Bicyclooctadienenon-

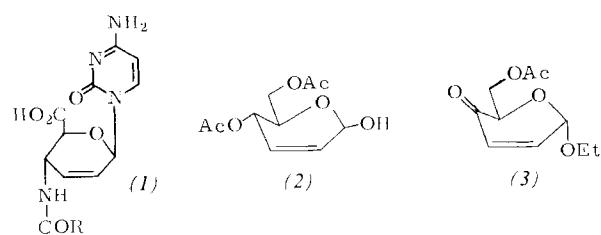


RUNDSCHAU

## Reviews

## **Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel**

**Mit 2,3-ungesättigten Zuckern und ihren Derivaten** beschäftigt sich *B. Fraser-Reid*. Einige Vertreter kommen in der Natur vor, z. B. Blasticidin S (1) in einer *Streptomyces*-Art. Von den vielen synthetisierten Verbindungen seien (2) und (3) erwähnt. Diese 2,3-ungesättigten Zucker eignen sich nicht nur



als Vorstufen verzweigter Zucker, sondern auch für eine Fülle „organisch-chemischer“ Reaktionen und Untersuchungen. [Some Progeny of 2,3-Unsaturated Sugars – They Little Resemble Grandfather Glucose. Acc. Chem. Res. 8, 192–201 (1975); 72 Zitate]

[Rd 805 -L]

**Synthetisch wertvolle Ag<sup>+</sup>-katalysierte Umlagerungen polycyclischer Systeme** faßt L. A. Paquette zusammen. Ein Beispiel einer Bicyclo[1.1.0]butan-Umwandlung ist die quantitative und schnelle Umlagerung von (1) in Gegenwart von Ag<sup>+</sup> in 1,3-Cycloheptadien. Das weniger gespannte Bicyclo[2.1.0]-pentan-Ringsystem erfährt nur dann eine Ag<sup>+</sup>-katalysierte Isomerisierung zu Cyclopenten-Derivaten, wenn die Spannung

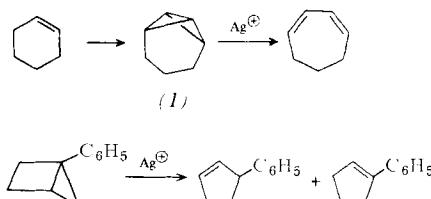
(1d) und (1f) entstanden in analoger Weise die Phthalsäuredimethylester (7d) und (7f) sowie das bislang unbekannte Hydroxy(methyl)keten  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})=\text{C}=\text{O}$ , das mit Äthanol Milchsäureäthylester ergab.

*Dimethyl-6',7'-dimethyl-3'-oxospiro[oxiran-2,4'-tricyclo-[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]oct[6]en]-1',8'-dicarboxylat (2b)*

Eine Lösung von (1b) (2.0 g; 6.85 mmol) in Acetophenon (175 ml) wurde in einer Pyrex-Apparatur 1 h bei 20°C unter N<sub>2</sub> mit einer 450-Watt-Hanovia-Quecksilber-Hochdrucklampe belichtet. Danach wurde das Acetophenon bei etwa 5 × 10<sup>-2</sup> Torr abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte nach Zusatz von Äther und wurde aus Propanol umkristallisiert; Ausbeute 1.4 g (2b).

Eingegangen am 4. August 1975 [Z 307]

- [1] Übersichtsartikel über die Di- $\pi$ -methan- und Oxa-di- $\pi$ -methan-Umlagerung: S. S. Hixson, P. S. Mariano u. H. E. Zimmerman, Chem. Rev. 73, 531 (1973).
  - [2] Zusammenfassung über die Photochemie  $\beta,\gamma$ -ungesättigter Ketone: W. G. Dauben, G. Lodder u. J. Ipaktschi, Top. Curr. Chem. Fortschr. Chem. Forsch. 54, 73 (1975).
  - [3] R. K. Murray, Jr. u. H. Hart, Tetrahedron Lett. 1968, 4995.



des Systems gesteigert oder die innere Bindung wie in (2) durch Phenylsubstitution aktiviert wird. Strukturell abgewandelte Cyclopropene unterliegen bei  $\text{Ag}^+$ -Katalyse Ringöffnungs- und Umlagerungsreaktionen, z. B. 2,3-Dialkyl-2-cyclopropen-1-carboxylat  $\rightarrow$  3-Alkyl-2,4-dienoat. Bicyclopropenyle geben bei  $\text{AgClO}_4$ -Katalyse eine Umlagerung, die auf der Stufe des Dewar-Benzols gestoppt werden kann, da die anschließende Aromatisierungsreaktion wesentlich langsamer verläuft. Ein weiterer Abschnitt ist Umlagerungen in Cubylsystemen gewidmet. [Preparative Aspects of Silver Ion-Catalyzed Rearrangements of Polycyclic Systems. Synthesis 1975, 347-357; 90 Zitate]

[Rd 807 -M]

Patente

## Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

**Dialkylcarbonate (2)** werden durch Oxycarbonylierung von Alkoholen (1) an einem komplexen Trägerkatalysator hergestellt. Bei dem Katalysator handelt es sich um einen unlöslichen

