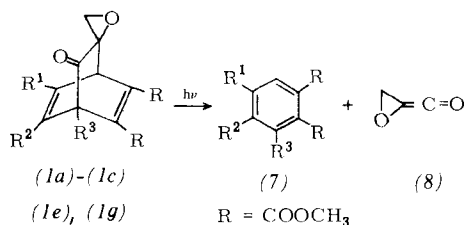


Bei der direkten Bestrahlung der spirooxiran-substituierten Bicyclo[2.2.2]octadienone (1) ($\lambda > 300 \text{ nm}$; 1 g/65 ml Chloroform in Gegenwart von Äthanol) bildete sich in glatter Reaktion neben den Dimethylestern substituiert Phthalsäuren (7) das bisher unbekannte Keten 2-Carboxyloxiran (8),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



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

Dimethyl-6',7'-dimethyl-3'-oxospiro[oxiran-2,4'-tricyclo-[3.3.0.0^{2,8}]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 N₂ mit einer 450-Watt-Hanovia-Quecksilber-Hochdrucklampe belichtet. Danach wurde das Acetophenon bei etwa 5×10^{-2} 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]

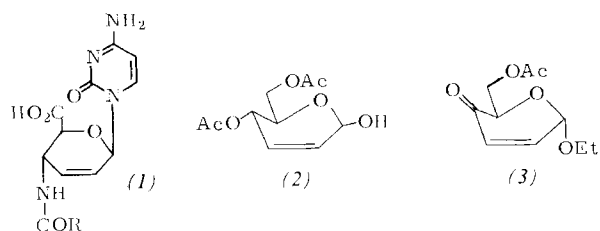
- [1] Übersichtsartikel über die Di- π -methan- und Oxa-di- π -methan-Umlagerung: S. S. Hixson, P. S. Mariano u. H. E. Zimmerman, Chem. Rev. 73, 531 (1973).
- [2] Zusammenfassung über die Photochemie β,γ -ungesättigter Ketone: W. G. Dauben, G. Lodder u. J. Ipaktschi, Top. Curr. Chem. Fortsch. Chem. Forsch.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

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

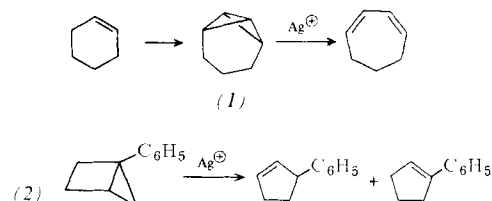
Mit 2,3-ungesättigten Zuckern und ihren Derivaten beschäftigt sich B. Fraser-Reid. Einige Vertreter kommen in der Natur vor, z. B. Blastocidin S (1) in einer Streptomyces-Art. Von den vielen synthetisierten Verbindungen seien (2) und (3) erwähnt. Diese 2,3-ungesättigten Zucker eignen sich nicht nur



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⁺-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⁺ in 1,3-Cycloheptadien. Das weniger gespannte Bicyclo[2.1.0]pentan-Ringsystem erfährt nur dann eine Ag⁺-katalysierte Isomerisierung zu Cyclopenten-Derivaten, wenn die Spannung



des Systems gesteigert oder die innere Bindung wie in (2) durch Phenylsubstitution aktiviert wird. Strukturell abgewandelte Cyclopropene unterliegen bei Ag⁺-Katalyse Ringöffnungs- und Umlagerungsreaktionen, z. B. 2,3-Dialkyl-2-cyclopropen-1-carboxylat \rightarrow 3-Alkyl-2,4-dienoat. Bicyclopropenyle geben bei AgClO₄-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

