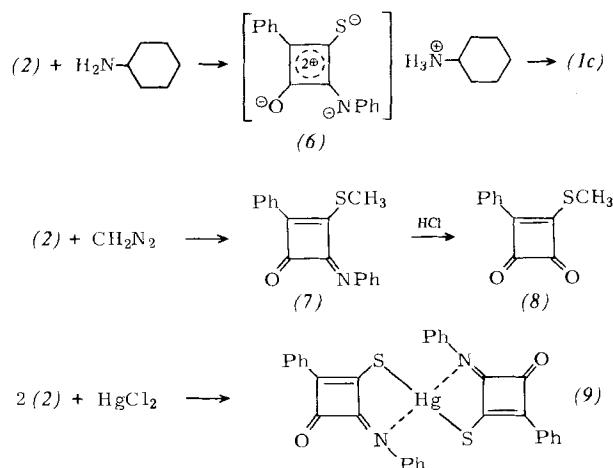
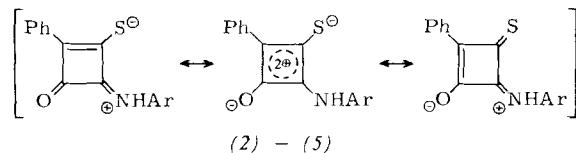
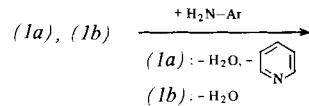


primären aromatischen Aminen (THF; Äthanol) führt hingegen schon in der Eiskälte zu tieffarbigen Kondensationsprodukten (2)–(5). Damit wird der elektrophile Charakter des Systems (1) bestätigt und das Atom C-4 als Angriffsstelle nucleophiler Reaktionspartner ausgeschlossen. Das IR-Spektrum von (4) (Tabelle 1) legt ein delokalisiertes Bindungssystem^[3] als Strukturelement der neuartigen Verbindungsklasse nahe. Die ¹H-NMR-Spektren von (2) und (5) lassen neben den erwarteten Absorptionen das breite Signal eines einzelnen Protons bei niedrigem Feld erkennen, das mit D₂O leicht ausgetauscht werden kann. – Das Massenspektrum von (2) ist wenig charakteristisch.



Stickstoffs gegeben ist. Hydrolyse von (2) mit konz. Salzsäure führt zu (1b) (Eigenschaften der neuen Verbindungen siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 12. September 1975,
in gekürzter Fassung am 15. Oktober 1975 [Z 329]

Tabelle 1. Eigenschaften der 2-Arylamino-4-phenyl-3-sulfido-cyclobutendiylium-1-olate (2)–(5) [4] sowie der Verbindungen (7) und (9). Von allen Verbindungen liegen befriedigende Elementaranalysen vor.

Verb. Ph = C ₆ H ₅	Ar	Fp [°C] Lösungsmittel, Farbe	IR [cm ⁻¹] [a]	¹ H-NMR [δ, ppm]
(2)	C ₆ H ₅	212–215 Äthanol, rot	3165–2850 br; 1780 s, 1735 st, 1705 Sch, 1650 s, 1590 s	9.9–10.3 [b]
(3)	2-Br-C ₆ H ₄	178–180 Benzol, tiefrot	1725 st, 1700 s	
(4)	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	206 Acetonitril, rot	1620 st, 1570 st, 1550 m 3180–2700 br, 1720 s, 1700 st, 1625 Sch, 1610 st, br, 1570 m	
(5)	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	200–202 Benzol, rot	1620 st, br, 1585 Sch, 1570 m 3190–2680 br, 1720 s, 1700 st,	11.6–12.0 [b]
(7)		129 Äthanol, gelb	3060 s, 2970 s, 2820 s, 1740 st, 1655 m	7.88–7.69 (2 H, m), 6.94–7.50 (8 H, m), 3.09 (3 H, s) [c]
(9)		350 (Zers.) —, gelb	3060 s, 1750 st, 1655 m, 1500 m	

[a] st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, br = breit. [b] 60 MHz, [D₆]-DMSO, acides H. [c] 100 MHz, CDCl₃.

Da sich aufgrund der spektroskopischen Daten der Kondensationsprodukte keine Entscheidung zwischen den Strukturen (2)–(5) und den 2-substituierten Isomeren treffen ließ, wurde eine Röntgen-Strukturanalyse von (3) angefertigt^[5]. Sie bestätigt die Strukturen (2)–(5) und damit den nucleophilen Angriff auf C-1. Das Moleküldiagramm^[5] von (3) läßt ferner erkennen, daß das Vierringsystem planar gebaut ist und daß seine vier Substituenten in der gleichen Ebene angeordnet sind.

Die Verbindungen (2)–(5) zeichnen sich durch hohe Acidität aus. Sie sind in 10proz. Hydrogencarbonatlösung glatt löslich und können durch vorsichtiges Ansäuern unverändert zurückgewonnen werden. Wird (2) in Cyclohexylamin eingebracht und die Lösung in der Eiskälte mit verd. Schwefelsäure versetzt, so erhält man (1c). Dies läßt auf das intermediäre Vorliegen des Salzes (6) rückschließen und unterstreicht dessen leichte Hydrolysierbarkeit.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf (2) entsteht der Thioäther (7). Vorsichtige Hydrolyse erlaubt seinen Abbau zu (8)^[1]. Beim Versetzen einer Lösung von (2) in THF mit wäßriger HgCl₂-Lösung fällt sofort das Quecksilbersalz (9) aus, in dem die Möglichkeit einer inneren Chelatisierung des Quecksilberatoms durch die freien Elektronenpaare des

- [1] A. H. Schmidt, W. Ried, P. Pustoslemek u. H. Dietschmann, Angew. Chem. 84, 110 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 142 (1972).
- [2] a) D. Coucouvanis, F. Hollander, R. West u. D. Eggerding, J. Am. Chem. Soc. 96, 3006 (1974); b) G. Seitz, H. Morck, K. Mann u. R. Schmidel, Chem.-Ztg. 98, 459 (1974); c) G. Seitz, G. Mann, K. Schmidel u. R. Matusch, ibid. 99, 90 (1975).
- [3] W. Ried, A. H. Schmidt, G. Isenbruck u. F. Bätz, Chem. Ber. 105, 325 (1972).
- [4] Von den drei mesomeren Formeln der Verbindungen (2)–(5) ziehen wir die mittlere zur Beschreibung und Kennzeichnung heran.
- [5] W. Schuckmann, P. Pustoslemek, W. Ried u. A. H. Schmidt, noch unveröffentlicht.

Selektive photochemische Fries-Umlagerung von Phenylacetat in Gegenwart von β-Cyclodextrin

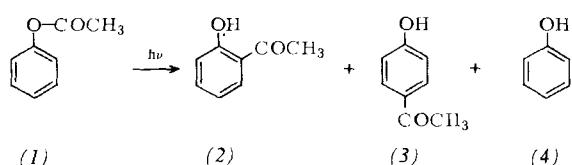
Von Masaaki Ohara und Kugako Watanabe^[*]

Die Fries-Umlagerung von Phenylestern, z. B. (1), ergibt ein Gemisch von *o*- und *p*-Hydroxyketon, z. B. (2) und (3).

[*] Prof. Dr. M. Ohara ['] und M. Pharm. Sci. K. Watanabe
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Josai University
Sakado, Saitama (Japan)

['] Korrespondenzautor.

Daneben entsteht unter Solvolysen Phenol (4). Diese Umlagerung ist auch photochemisch durchführbar^[1].



Wir versuchten, eines der stellungsisomeren Umlagerungsprodukte dadurch bevorzugt zu gewinnen, daß wir Phenylacetat (1) und β -Cyclodextrin gemeinsam bestrahlten. β -Cyclodextrin, ein ringförmiges Oligosaccharid aus sieben D-Glucoseeinheiten, kann Einschluß-Komplexe bilden; auf diese Wei-

Tabelle 1. Einfluß von β -Cyclodextrin auf den Verlauf der photochemischen Fries-Umlagerung von Phenylacetat (1) (Reaktionsbedingungen siehe Arbeitsvorschrift).

Reaktionsgemisch (Molverhältnis)	Umsatz [%]	<i>o</i> -Hydroxy- acetophenon (2)	rel. Ausbeute [%] <i>p</i> -Hydroxy- acetophenon (3)	Phenol (4)	<i>p</i> : <i>o</i>
(1)	12	25.7	25.7	48.6	1:1
β -Cyclodextrin:(1) (0.45:1)	41	11.2	69.0	19.8	6.2:1
Methyl- α -D-glucopyranosid:(1) (3.1:1)	25.2	32.4	32.6	35.0	1:1

se gelang es bereits mehrfach, organische Reaktionen stereoselektiv ablaufen zu lassen^[2].

Wir fanden jetzt, daß die photochemische Fries-Umlagerung von Phenylacetat (1) in Gegenwart von β -Cyclodextrin im wäßrigen Medium stereoselektiv verläuft. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Auf jeden Fall wurden nur die drei angegebenen Reaktionsprodukte nachgewiesen. Der Harzgehalt war vernachlässigbar gering. Die Isomere (2) und (3) sind unter den Reaktionsbedingungen stabil.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, entsteht in Gegenwart von β -Cyclodextrin bevorzugt *p*-Hydroxyacetophenon (3). Dabei nahm die Phenolbildung von ca. 50 auf ca. 20 % ab. Außerdem stieg der Umsatz auf etwa den dreieinhalbfachen Wert. Ein Vergleichsversuch zeigt, daß Methyl- α -D-glucopyranosid, das einer Einheit des β -Cyclodextrins entspricht, das Verhältnis der Stellungsisomere kaum beeinflußte.

Arbeitsvorschift:

Eine Mischung von 3 ml (23.6 mmol) (1) und 12 g (10.6 mmol) β -Cyclodextrin im 300 ml H₂O wurde 38 h bei 30°C unter Durchleiten von N₂ mit UV-Licht (100-W-Hg-Hochdrucklampe) bestrahlt. Hierauf wurde das Reaktionsge-

mischiß mehrfach mit Äther extrahiert. Der getrocknete Ätherauszug wurde im Vakuum eingedampft und gaschromatographisch analysiert.

Ein eingegangen am 22. September 1975 [Z 330]

[1] H. Kobsa, J. Org. Chem. 27, 2293 (1962); J. C. Anderson u. C. B. Reese, J. Chem. Soc. 1963, 1781.

[2] F. Cramer u. H. Hettler, Naturwissenschaften 54, 625 (1967); R. Breslow u. P. Campbell, Bioorg. Chem. 1, 140 (1971).

NEUE BÜCHER

Chemical and Biochemical Applications of Lasers. Vol. 1. Herausgegeben von C. B. Moore. Academic Press, New York-London 1974. 1. Aufl., 398 S., zahlr. Abb., geb. £ 14.15.

Beim vorliegenden Buch handelt es sich um den ersten Band einer neuen Serie, die es einem breiten Leserkreis ermöglichen will, sich anhand von Übersichtsartikeln über Anwendungen von Lasern in der Chemie, Biochemie und Physikalischen Chemie zu informieren. Die Reihe soll, wie der Herausgeber im Vorwort schreibt, dazu ermutigen, Laser in neuen Bereichen dieser Fachgebiete anzuwenden.

Das Buch beginnt mit einem Artikel von S. R. Leone und C. B. Moore, in dem die physikalischen Grundlagen der Laser und der wichtigsten nicht-linearen optischen Effekte behandelt und ein Überblick über die Lasertypen und ihre Eigenschaften gegeben wird. Dabei wird dem Leser eine klare Vorstellung davon vermittelt, welche Laser-Lichtquellen auch dem Nicht-Spezialisten als experimentelle Hilfsmittel zur Verfügung stehen. Zahlreiche gut ausgewählte Literaturhinweise ermöglichen es, Einzelheiten in Originalarbeiten nachzulesen.

In den folgenden zehn Artikeln werden von durchweg kompetenten Autoren Anwendungen von Lasern in der Spektroskopie und Kinetik einfacher Moleküle und biochemischer Systeme behandelt. Den Artikeln sind leicht verständliche Einführungen vorangestellt, die besonders für den Nicht-Fachmann nützlich sind. Am Ende fast aller Artikel finden sich interessante Ausblicke auf voraussichtliche Entwicklungen.

Das Buch kann allen interessierten Lesern empfohlen werden, die sich einen Einblick in die vielseitigen Anwendungs-

möglichkeiten der Laser verschaffen wollen. Für alle mit Laser-Anwendungen beschäftigten Forscher werden die Beiträge darüber hinaus als Daten- und Literatursammlungen unentbehrlich sein. Review-Arbeiten, die auf die Anwendung eines speziellen experimentellen Hilfsmittels ausgerichtet sind, vermitteln dem Leser leicht ein zu einseitiges Bild von einem Fachgebiet. Diese Gefahr wird auch beim Lesen einiger Artikel des vorliegenden Buches deutlich. Es ist jedoch zu erwarten, daß es gelingen wird, auch in den folgenden Bänden der Serie das generell hohe Niveau der Beiträge dieses ersten Bandes zu erhalten.

E. H. Fink [NB 288]

Neuerscheinungen

Die im folgenden angezeigten Bücher sind der Redaktion zugesandt worden. Nur für einen Teil dieser Werke können Rezensionen erscheinen, da die Seitenzahl, die für den Abdruck von Buchbesprechungen zur Verfügung steht, begrenzt ist.

The Exciplex. Herausgegeben von M. Gordon und W. R. Ware. Academic Press, New York 1975. IX, 372 S., geb. \$ 17.50.