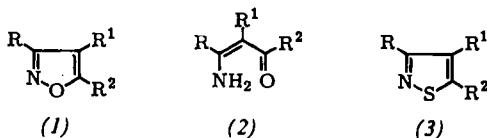
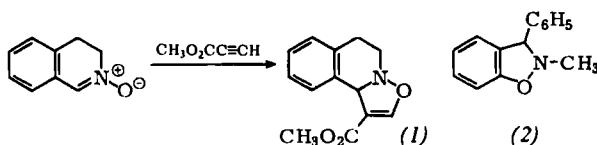


Die Synthese substituierter Isothiazole durch Umwandlung von Isoxazolen beschreiben *D. N. McGregor, U. Corbin, J. E. Swigor* und *L. C. Cheney*. Der Isoxazolring (1) wird durch Reduktion mit $\text{Raney-Ni}-\text{H}_2$ (in CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; ca. 3 atm) geöffnet und das gebildete Enaminketon (2) durch



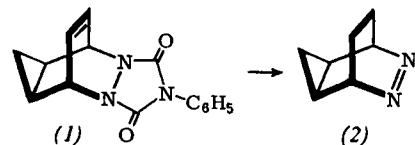
Behandeln mit P_2S_5 und anschließende Oxidation, z. B. mit Chloranil, ins Isothiazol (3) übergeführt. Die Ausbeuten liegen zwischen 38 und 90%. / Tetrahedron 25, 389 (1969) / -Ma. [Rd 10001]

Isoxazol-4-in-Derivate wie (1) wurden erstmals von *H. Seidl*, *R. Huisgen* und *R. Knorr*, durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitronen an Alkin-carbonsäureester, z. B. Propiolsäure-methylester, Phenylpropiolsäureäthylester und Acetylendi-carbonsäuredimethylester synthetisiert. Die primär entstehenden fünfgliedrigen Heterocyclen können sich auf verschiedene Weise stabilisieren. So geht das thermolabile (1), $F_p = 53-55^\circ C$, in siedendem Eisessig unter Spaltung des fünfgliedrigen Ringes in ein Betain über. In der Annahme einer Stabilisierung des Isoxazol-4-in-Ringes durch Einbeziehung



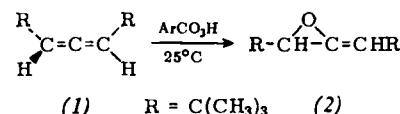
der Doppelbindung in einen Benzolring wurden die bisher unbekannten Benz[d]isoxazoline aus Nitronen und Arien, z. B. Dehydrobenzol, synthetisiert. (2), Ausbeute 100%, schmilzt bei 59–59,5 °C. / Chem. Ber. 102, 904 (1969) / -Ma.
[Rd 9991]

Synthese und Thermolyse von 6,7-Diaza-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en (2) untersuchten *M. Martin* und *W. R. Roth*. Die Synthese gelingt aus 1,3,5-Cycloheptatrien und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion durch Diels-Alder-Addition zum Addukt (1), das durch katalytische Hydrierung, alkalische Verseifung, Decarboxylierung und Oxidation mit CuCl_2 einen beständigen Cu-Komplex liefert, aus dem sich bei 0°C



mit wässrigem NH_3 die Verbindung (2) freisetzen lässt (Ausbeute 45%). Lösungen von (2) zerfallen bei Raumtemperatur allmählich in 1,4-Cycloheptadien und N_2 , ebenso bei photochemischer Anregung in Äther bei -60°C . / Chem. Ber. 102, 811 (1969) / -Ma. [Rd 11]

Ein Allenoxid, 2-tert.-Butyl-3-(2,2-dimethylpropyliden)oxir an (2), synthetisierten *R. L. Camp* und *F. D. Greene* als ersten Vertreter einer als Zwischenstufe angenommenen, jedoch niemals isolierten Molekülspezies. Die Reaktion von überschüssigem 2,2,4,4-Tetramethyl-2,3-pentadien (1) mit *m*-Chlorperbenzoësäure in Hexan, Destillation und gaschromatographische Trennung lieferten als Hauptfraktion eine Flüssigkeit, der aufgrund von Massen- und NMR-Spektrum



Konstitution (2) zukommt. Erhitzen auf 100 °C bewirkt Isomerisierung zu 2,3-Di-tert.-butylcyclopropanon. / J. Amer. chem. Soc. 90, 7349 (1968) / -Ma. [Rd 21]

LITERATUR

Hochauflösende ESR-Spektroskopie, dargestellt anhand aromatischer Radikal-Ionen. Von F. Gerson. Band 1 der „Chemischen Taschenbücher“, herausgeg. von W. Foerster und H. Grünwald. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1967. 1. Aufl., 210 S., 42 Abb., 14 Tab., geh. DM 16.—.

Der erste Band einer neuen Serie von Monographien, den mittmöglichst geringem äußerem Aufwand herausgebrachten „Chemischen Taschenbüchern“ des Verlags Chemie, bildet einen verheißungsvollen Anfang. Das Thema, die hochauflösende Elektronenspinresonanz, ist hierzu besonders geeignet. Diese wichtige physikalische Methode ermöglicht bei Radikalen überraschend genaue Aussagen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an den einzelnen Atomen. Die Aufgabe des Taschenbuches, dem fortgeschrittenen Studenten sowie dem schon fertig ausgebildeten Chemiker verhältnismäßig leicht eine Einarbeitung in dieses Spezialgebiets zu ermöglichen, wird ausgezeichnet erfüllt.

Im allgemeinen Teil bringt der Autor zunächst die Grundlagen der ESR-Spektroskopie, wobei er auf die Quanteneigenschaft des Elektrons und die Wechselwirkung seines Spins mit einem Magnetfeld aufbaut. Er zeigt dann, wie bei organischen Radikalen die Wechselwirkung des ungepaarten

Elektrons und den Atomen, die einen Kernspin besitzen, zur Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren führt. Während auf die chemische Darstellung von Radikalen und ihre Messung im ESR-Spektrometer nur kurz eingegangen wird, liegt der Schwerpunkt auf dem Verständnis der theoretischen Deutung der Hyperfeinstrukturspektren und ihrer Beziehung zu den aus der HMO-Theorie und ihren Verfeinerungen entnommenen Vorstellungen über die Elektronenstruktur organischer Radikale.

Hierzu beschränkt sich der Autor fast ganz auf die besonders gut untersuchten Radikal-Anionen und -Kationen aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Azaderivate. Das Buch gewinnt hierdurch sehr an Klarheit und Prägnanz, zumal der Autor selbst durch eigene Forschungsarbeiten dieses Gebiet hervorragend beherrscht. Mehrere an diesen Verfahren auftretende Probleme, etwa über das Zustandekommen einer endlichen Spindichte an den in der Knotenebene des ungepaarten π -Elektrons stehenden H-Atomen des Benzolrings durch $\pi-\sigma$ -Spin-Polarisation, das Auftreten negativer Spindichten durch $\pi-\pi$ -Spin-Polarisation, die Entstehung relativ großer Kopplungskonstanten von β -H-Atomen durch Hyperkonjugation u. a. wurden zunächst ohne mathematischem Aufwand sehr klar theoretisch gedeutet.