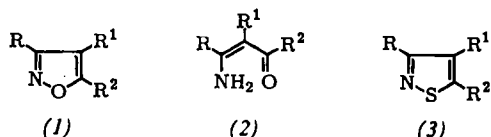
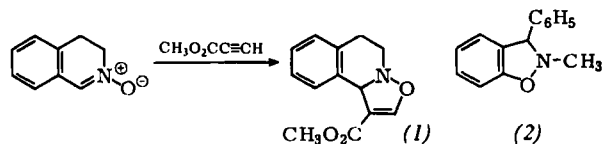


Die Synthese substituierter Isothiazole durch Umwandlung von Isoxazolen beschreiben D. N. McGregor, U. Corbin, J. E. Swiger und L. C. Cheney. Der Isoxazolring (1) wird durch Reduktion mit Raney-Ni-H₂ (in CH₃OH, C₂H₅OH; ca. 3 atm) geöffnet und das gebildete Enaminketon (2) durch



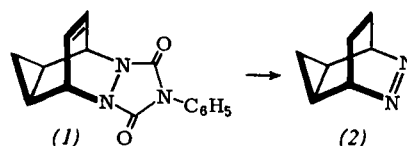
Behandeln mit P₂S₅ und anschließende Oxidation, z. B. mit Chloranil, ins Isothiazol (3) übergeführt. Die Ausbeuten liegen zwischen 38 und 90%. / Tetrahedron 25, 389 (1969) / -Ma. [Rd 1000]

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. Propiolsäuremethylester, Phenylpropiolsäureäthylester und Acetylendicarbonsäuredimethylester synthetisiert. Die primär entstehenden fünfgliedrigen Heterocyklen können sich auf verschiedene Weise stabilisieren. So geht das thermolabile (1), Fp = 53–55°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



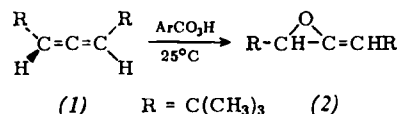
der Doppelbindung in einen Benzolring wurden die bisher unbekannten Benz[d]isoxazoline aus Nitronen und Arinen, z. B. Dehydrobenzol, synthetisiert. (2), Ausbeute 100%, schmilzt bei 59–59,5°C. / Chem. Ber. 102, 904 (1969) / -Ma. [Rd 999]

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 CuCl₂ einen beständigen Cu-Komplex liefert, aus dem sich bei 0°C



mit wäßrigem NH₃ die Verbindung (2) freisetzen läßt (Ausbeute 45%). Lösungen von (2) zerfallen bei Raumtemperatur allmählich in 1,4-Cycloheptadien und N₂, ebenso bei photochemischer Anregung in Äther bei -60°C. / Chem. Ber. 102, 811 (1969) / -Ma. [Rd 1]

Ein Allenoxid, 2-tert.-Butyl-3-(2,2-dimethylpropylen)oxiran (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*-Chlorperbenzoesäure 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 2]

LITERATUR

Hochauflösende ESR-Spektroskopie, dargestellt anhand aromatischer Radikal-Ionen. Von F. Gerson. Band 1 der „Chemischen Taschenbücher“, herausgeg. von W. Foerst 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 mit möglichst geringem äußerem Aufwand herausbrachten „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 Spezialgebiet 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 Benzolringes durch π - σ -Spin-Polarisation, das Auftreten negativer Spindichten durch π - π -Spin-Polarisation, die Entstehung relativ großer Kopplungskonstanten von β -H-Atomen durch Hyperkonjugation u. a. wurden zunächst ohne mathematischem Aufwand sehr klar theoretisch gedeutet.