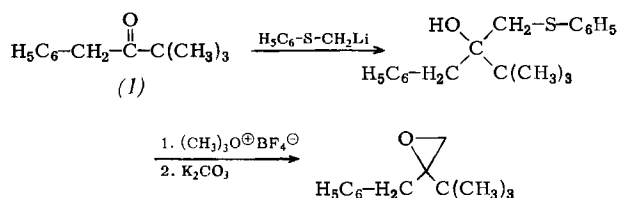


Neue Methoden zur Alkylierung von Carbonylverbindungen

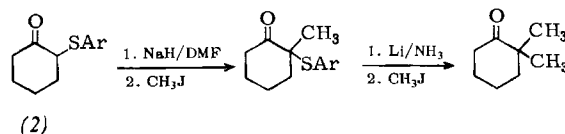
Von R. M. Coates^[*]

Carbonylverbindungen spielen in der organischen Synthese eine Schlüsselrolle, besonders bei der Knüpfung neuer CC-Bindungen. Eine dieser Umwandlungen, die zur allgemeinen Klasse der nucleophilen Alkylierungen gehören, ist die Methylen-(Alkyliden-)Übertragung, eine Reaktion, die üblicherweise durch Sulfonium-ylide bewirkt wird. Wir fanden^[1], daß die strukturbedingten Einschränkungen der Methylen-Übertragung durch Ylide (sterische Hinderung und Wasserstoff-Abstraktion) wie bei der analogen Methylenierung^[2] wesentlich verringert werden können, wenn man eine Sequenz aus drei Reaktionen anwendet, deren erste die Addition von Phenylthiomethyl-lithium ist^[3]. Ein Beispiel bietet die Methylen-Übertragung auf das sterisch gehinderte und enolisierbare Benzyl-tert.-butyl-keton (1).

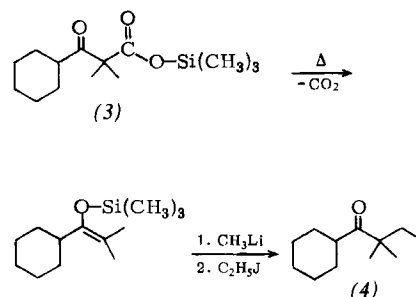


Die elektrophile Alkylierung in α -Stellung zu Carbonylgruppen ist eine wichtige Methode zum Aufbau von Zentren mit quartären Kohlenstoffatomen. Wir haben vor kurzem neue Verfahren zur regiospezifischen α -Quarternierung entwickelt. Durch Anwendung der Sequenz Alkylierung-Reduktion-Alkylierung auf β -Arylthioketone vom Typ (2) gelingt eine regiospezifische geminale Dialkylierung.

[*] Prof. Dr. R. M. Coates
Department of Chemistry
106 Noyes Laboratory
University of Illinois at
Urbana, Ill. 61801 (USA)



Die regiospezifische Überführung eines β -Ketoesters mit quartärem Kohlenstoffatom in ein quartäres Alkylketon vom Typ (4) kann durch pyrolytische Decarboxylierung von Trimethylsilyl- β -ketoestern (3)^[4] zu Trimethylsilyl-enoläthern, gefolgt von Enolaterzeugung und Alkylierung, erreicht werden.



Diese Reaktionen vergrößern die Flexibilität und den Anwendungsbereich der relativ wenigen Methoden^[5] zur regiospezifischen Synthese von Ketonen mit α -ständigen quartären Kohlenstoffatomen.

[Organisch-chemisches Kolloquium der Universität Gießen, am 26. April 1973]

[VB 369]

[1] C. R. Johnson und J. R. Shanklin führten gleichzeitig eine ergänzende Untersuchung durch.

[2] R. L. Sowerby u. R. M. Coates, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4578 (1972).

[3] E. J. Corey u. D. Seebach, J. Org. Chem. 31, 4097 (1966).

[4] Y.-N. Kuo, J. A. Yahner u. C. Ainsworth, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6321 (1971).

[5] R. M. Coates u. R. L. Sowerby, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1027 (1971); D. J. Pasto u. P. W. Wojtkowski, J. Org. Chem. 36, 1790 (1971).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Theorie der Elektronenübergänge zwischen Zuständen mit verschiedenem Gesamtspin behandelt L. L. Lohr jr. Es gibt im wesentlichen zwei Mechanismen, durch die diese verbotenen Übergänge Intensität gewinnen können: bei isolierten Spezies (in Gasen, verdünnten Lösungen und bei geringer Konzentration des Übergangsmetall-Ions in

einem nicht absorbierenden Festkörper) durch Spin-Bahn-Kopplung; bei zwei- oder mehrkernigen Komplexen sowie höheren Konzentrationen absorbierender Ionen in Festkörpern durch Austauschwechselwirkung zwischen benachbarten Ionen. Diese Wechselwirkung gibt sich durch Abweichungen vom Beerschen Gesetz und manchmal im Auftreten von Ober- und Kombinationstönen im Spektrum zu erkennen, wobei in benachbarten, auch verschiedenen Ionen je ein Elektron gleichzeitig seinen Platz im Termsystem verändert. [Spin-Forbidden Electronic Excitations in Transition Metal Complexes. Coord. Chem. Rev. 8, 241-259 (1972); 74 Zitate]

[Rd 630 -H]

Über Adsorption und Katalyse an aufgedampften Legierungsfilm berichten zusammenfassend R. L. Moss und L. Whalley. Am häufigsten ist das System Kupfer/Nickel untersucht worden, eine wesentlich geringere Zahl von Veröffentlichungen befaßt sich mit den Systemen Palladium/Gold, -/Silber und -/Rhodium. Zu jeder beschriebenen Reaktion und Legierung gibt die Arbeit die Ansicht der ursprünglichen Autoren wieder, die dann von den Autoren der Zusammenfassung kommentiert wird. [Adsorption and Catalysis on Evaporated Alloy Films. Advan. Catal. 22, 115–189 (1972); 165 Zitate]

[Rd 576 –G]

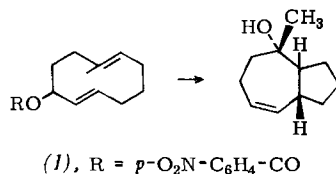
Die Koordinationschemie des dreiwertigen Eisens behandelt F. A. Cotton. Zuerst werden die physikalischen Methoden besprochen, die zur Strukturaufklärung von Eisen(III)-Komplexen besonders geeignet sind, dann werden einzelne isolierbare Komplexe beschrieben, geordnet nach Donor-Atomen. Eine Tabelle der Komplexe, von denen Röntgen-Strukturanalysen bekannt sind (etwa 30), beschließt die Übersicht. [Some Aspects of the Coordination Chemistry of Iron(III). Coord. Chem. Rev. 8, 185–223 (1972); 263 Zitate]

[Rd 631 –H]

Mit Beziehungen zwischen der chemischen Struktur der Phospholipide und Biomembranen befaßt sich L. L. M. van Deenen. Phospholipide sind wegen der Kombination lipophiler und hydrophiler Bereiche in einem Molekül ideale Bausteine für biologische Grenzflächen und nach derzeitiger Auffassung für den Bau aller Biomembranen entscheidend. Die Untersuchung von Phospholipiden in künstlichen Membransystemen zeigt, daß die einfache Diffusion von Nichteletrolyten und die Effektivität carrier-induzierter Transportprozesse von Parametern des Lipids abhängt. Diese Beobachtungen konnten an natürlichen Membranen bestätigt werden. [Phospholipide. Beziehungen zwischen ihrer chemischen Struktur und Biomembranen. Naturwissenschaften 59, 485–491 (1972); 39 Zitate]

[Rd 608 –M]

Über Fortschritte bei der Synthese von Hydroazulen (ganz oder teilweise hydrierten Azulen), die u. a. als Riechstoffe und potentielle Pharmaka interessieren, berichtet J. A. Marshall. Stereoselektive Synthesen gelingen 1. durch Umlagerung von Bicyclen mit Cyclohexanringen, 2. durch



Spaltung von Tricyclen und 3. durch Cyclisierung von Olefinen wie (1). [Progress in Hydroazulene Synthesis. Synthesis 1972, 517–525; 38 Zitate]

[Rd 611 –M]

Die synthetische Anwendbarkeit von Cycloadditionen der Cyclopropene bespricht M. L. Deem. Diese Cycloadditionen gestatten den Einbau von Allyl-, Cyclopropyl-, Oxopropenyl- und Oxocyclopropanyl-Resten oder deren Eliminierungs- und Hydrierungsfragmenten in fünf- oder sechsgliedrigem Carbo- und Heterocyclen. Geeignet sind u. a. Cyclo-

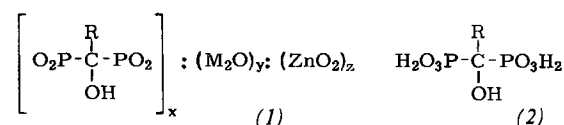
propen, Cyclopropenon, -thion und substituierte -imide sowie substituierte Calicene und andere Triafulvene. [Cyclopropenes as Reagents for Synthesis. Cycloaddition Reactions with Cyclopropenes. Synthesis 1972, 675–619; 128 Zitate]

[Rd 606 –M]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Neue glasartige Stoffzusammensetzungen der allgemeinen Formel (1) sind ausgezeichnete Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen, insbesondere für Eisen und Stahl, und eignen sich weiter zur Bekämpfung von Kesselstein und als Dispergiermittel. Die wasserlöslichen Stoffe (1) ent-



R = Alkyl (C₁–C₈), Phenyl, Benzyl; M = Alkalimetall und/oder NH₄; x = 1; y = 1 bis 1.75; z = 0.25 bis 1.

halten etwa 5 bis 21 Gew.-% Zink und bilden im Gegensatz zu den bisher verwendeten Phosphaten keine störenden Ablagerungen. Die Alkalimetall- und/oder Ammonium-Zink-„Mischgläser“ sind durch Eindampfen wäßriger Lösungen hergestellt worden, die aus Zinksalzen, α-Hydroxy-1,1-diphosphonsäuren (2) und Alkalimetall- und/oder Ammoniumhydroxid unter Einstellung bestimmter pH-Werte erhalten wurden. [DOS 2151 552; Calgon Corp., Pittsburgh, Pa.]

[PR 77 –U]

Thermoreversible Koazervate, also Polymerlösungen, die bei bestimmter Temperatur reversibel unter Phasentrennung polymerreiche wäßrige Phasen bilden, werden gewonnen, wenn man Mischungen aus Acrylamid und Acrylsäure in wäßriger Lösung mit radikalischen Katalysatoren polymerisiert und durch Zugabe anorganischer Säuren vor oder nach der Polymerisation den pH-Wert der Polymerlösung auf Werte unter 3.3 einstellt. Das Mischungsverhältnis beträgt vorzugsweise 50 Mol-% Acrylamid zu 50 Mol-% Acrylsäure, die Gesamtkonzentration soll zwischen 5 und 15 Gew.-% liegen. Als anorganische Säuren sind z. B. Schwefelsäure und Salzsäure genannt. Je saurer die Lösung ist, um so höher liegt die Temperatur der Koazervatbildung, z. B. bei pH = 3.0: 30°C, bei pH = 1.5: 40°C. Außerdem besteht eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Polymeren. Die synthetischen Koazervate können ähnlich den Gelatine-Gummiarabicum-Koazervaten eingesetzt werden, z. B. zur Herstellung von Überzügen, Mikrokapseln usw. Taucht man gekühlte Gegenstände in die Lösung eines Koazervates, die sich oberhalb der Umwandlungstemperatur befindet, so scheidet sich auf ihnen das Koazervat in Form eines Überzugs ab. [DOS 2060 571; Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen]

[PR 66 –S]