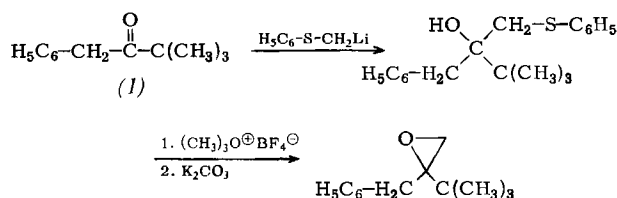


## Neue Methoden zur Alkylierung von Carbonylverbindungen

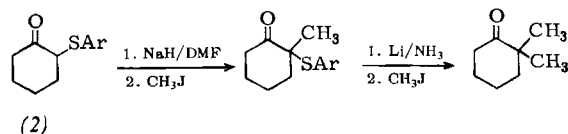
Von R. M. Coates<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>, daß die strukturbedingten Einschränkungen der Methylen-Übertragung durch Ylide (sterische Hinderung und Wasserstoff-Abstraktion) wie bei der analogen Methylenierung<sup>[2]</sup> wesentlich verringert werden können, wenn man eine Sequenz aus drei Reaktionen anwendet, deren erste die Addition von Phenylthiomethylithium ist<sup>[3]</sup>. Ein Beispiel bietet die Methylen-Übertragung auf das sterisch gehinderte und enolisierbare Benzyl-tert.-butyl-keton (1).

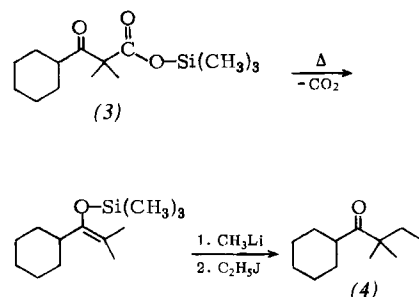


Die elektrophile Alkylierung in  $\alpha$ -Stellung zu Carbonylgruppen ist eine wichtige Methode zum Aufbau von Zentren mit quartären Kohlenstoffatomen. Wir haben vor kurzem neue Verfahren zur regiospezifischen  $\alpha$ -Quarternierung entwickelt. Durch Anwendung der Sequenz Alkylierung-Reduktion-Alkylierung auf  $\beta$ -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  $\beta$ -Ketoesters mit quartärem Kohlenstoffatom in ein quartäres Alkylketon vom Typ (4) kann durch pyrolytische Decarboxylierung von Trimethylsilyl- $\beta$ -ketoestern (3)<sup>[4]</sup> zu Trimethylsilyl-enoläthern, gefolgt von Enolaterzeugung und Alkylierung, erreicht werden.



Diese Reaktionen vergrößern die Flexibilität und den Anwendungsbereich der relativ wenigen Methoden<sup>[5]</sup> zur regiospezifischen Synthese von Ketonen mit  $\alpha$ -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]