

Acetal (6b) solvolysiert; entsprechend entsteht aus (8) das cyclische Bromacetal (9).

Eingegangen am 15. Mai 1974 [Z 30]

- [1] Aus der Dissertation von K.-H. Geiß und der Diplomarbeit von B. Seuring, Universität Gießen 1974.
 [2] Ausführliche Übersichten über Carbonyl-Umpolungen siehe D. Seebach u. M. Kolb, Chem. Ind. (London) 1974, im Druck; D. Seebach, Angew. Chem. 81, 690 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 639 (1969); Synthesis 1969, 17, und dort zit. Lit.
 [3] E. J. Corey u. B. W. Erickson, unveröffentlichte Versuche 1966/67; B. W. Erickson, PhD Thesis, Harvard University 1970; J. F. Biellmann u. J. B. Ducep, Tetrahedron Letters 1968, 5629; 1969, 3707; K. Kondo et al., Chem. Commun. 1972, 1311; D. Seebach, M. Kolb u. B.-Th. Gröbel, Angew. Chem. 85, 42 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 69 (1973); P. L. Stotter

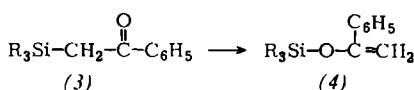
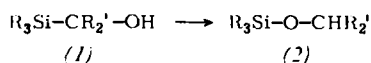
- u. R. E. Hornish, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4444 (1973); K. Oshima et al., ibid. 95, 2693, 4446, 5803, 7926 (1973); D. A. Evans u. G. C. Andrews, Accounts Chem. Res., im Druck, und dort zit. Lit.
 [4] Doppelt metallierter Thiobenzylalkohol: D. Seebach u. K.-H. Geiß, Angew. Chem. 86, 202 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 202 (1974).
 [5] Unabhängig von uns hat Prof. M. Schlosser, Lausanne, ebenfalls 2-Propen-1-thiol und 3-Methyl-2-buten-1-thiol doppelt metalliert.
 [6] Bestimmt aus den Flächenverhältnissen folgender Signale: a) der α -S-Protonen des Restes E² [in (2) und (3) verschieden], b) der vinylicischen zu den restlichen Protonen und c) der endständigen vinylicischen zu den gesamten vinylicischen Protonen. Die von B. W. Erickson, (PhD-Thesis, Harvard University 1970) angegebenen NMR-Spektren einiger der auf anderem Wege hergestellten Verbindungen (2) und (3) stimmen mit den von uns gefundenen überein. Die Spektren der anderen Verbindungen stehen in Einklang mit der angegebenen Struktur.
 [7] E. J. Corey u. B. W. Erickson, J. Org. Chem. 36, 3553 (1971).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Mit Umlagerungen von Organosilicium-Verbindungen befaßt sich A. G. Brook, speziell mit Umlagerungen von Verbindungen, die am C-Atom neben dem Si-Atom funktionelle Gruppen tragen (OH, C=O, S→O, C=N usw.). Beispielsweise gehen Trialkyl- und Triarylsilylmethanole (1) in Gegenwart von aktiven Metallen, Organometall-Verbindungen und Basen wie Pyridin unter intramolekularer 1,2-Umlagerung in Alkoxy-silane (2) über. Die Konfiguration am Si-Atom bleibt erhalten.

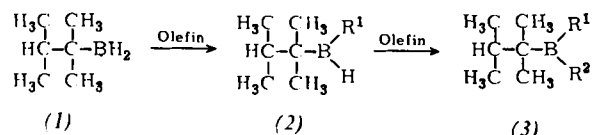


An weiteren Beispielen werden u. a. die thermische Decarbonylierung von Silancarbonsäuren und ihren Estern, die Photolyse von Acylsilanen in CCl₄ zu Halogensilanen und die Thermolyse von β -Oxosilanen (3) zu Alkenyloxysilanen (4) genannt. [Some Molecular Rearrangements of Organosilicon Compounds. Accounts Chem. Res. 7, 77-84 (1974); 59 Zitate] [Rd 708 -L]

1972 erschienene Arbeiten über Organomagnesium-Verbindungen (1) faßt C. Blomberg zusammen. Nach einer Diskussion zu (1) führender Reaktionen wird die Synthese halogen- und alkoxy-substituierter (1) sowie von (1)-Derivaten mit C=C-Doppelbindungen und anderen Metallen besprochen, ferner auf Reaktionen mit intermediären oder „in situ“-Grignard-Verbindungen eingegangen. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der physikalischen Eigenschaften, der Struktur und der molekularen Assoziation von (1), und die Mechanismen der Reaktionen von (1) z. B. mit Carbonylverbindungen sowie Radikalreaktionen von (1) werden ebenfalls behandelt. Zahlreiche aufgeführte Arbeiten befassen sich mit Reaktionen zwischen (1) und organischen Verbindungen, O₂, O₃, Peroxiden, S und Te sowie B-, Si-, P-, S- und As-Verbindungen. [Magnesium. Annual Survey Covering the Year 1972. J. Organometal. Chem. 68, 69-219 (1974); 368 Zitate]

[Rd 704 -M]

Ausgewählte partiell alkylierte Borane bieten in der organischen Synthese, wie E. Negishi und H. C. Brown in einem Überblick zeigen, Vorteile gegenüber Trialkylboranen. Sterisch stark gehinderte Olefine reagieren schnell zu den Monoalkylboranen, von denen Thexylboran (1,1,2-Trimethylpropylboran) (1), aus 2,3-Dimethyl-2-buten und Boran in THF bei 0 °C dargestellt, zunehmend verwendet wird. Aus (1) und Olefinen entstehen fast quantitativ die Thexylmonoalkylborane (2), die ihrerseits zahlreiche Olefine zu den gemischten



Trialkylboranen (3) hydroborieren können. Die Verwendung der Verbindungen (3) für die Herstellung von unsymmetrischen und cyclischen Ketonen, die Kupplung ungleicher Alkylgruppen, die Synthese von trans-disubstituierten Olefinen, konjugierten Dienen, Diolen aus Dienen sowie 1,5-Diolen aus Monoolefinen wird besprochen. Interessante Möglichkeiten eröffnet die selektive Reduktion mit (1) und mit Trialkylboranen wie (3), die die Thexylgruppe enthalten. [Thexylborane - A Highly Versatile Reagent for Organic Synthesis via Hydroboration. Synthesis 1974, 77-89; 48 Zitate]

[Rd 703 -M]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Neue Diglycidylbenzimidazolone, welche durch Härtung mit Aminen oder Anhydriden zur Herstellung von Gießharzen, Sinterpulver oder Preßmassen verwendet werden können, entsprechen der Formel (1), wobei X vorzugsweise eine Methylgruppe oder Wasserstoff bedeutet oder X¹ und X² zusammen

