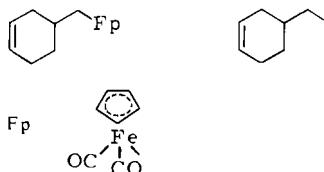
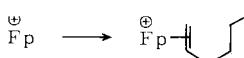
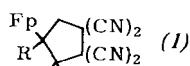


Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Mit Organoeisen-Komplexen als potentiellen Reagentien in der organischen Synthese befasst sich *M. Rosenblum*. Ein einfaches Beispiel für eine metall-unterstützte [3+2]-Cycloaddition ist



die Umsetzung von σ -Allyl-Derivaten des Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)europiums mit Tetracyanäthylen zu Cyclopentan-Derivaten vom Typ (1). Mit cyclischen Allylverbindungen erhält man Bicyclen. Derartige Cycloadditionen gelingen z. B. auch mit den entsprechenden Propargyl-, Allenyl- und Cyclopropylmethyl-Komplexen. Weitere Abschnitte des Beitrags sind der Synthese von kationischen Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)europium-Olefin-Komplexen, deren Umsetzungen mit Nucleophilen, Organometall-Kondensationen, z. B. zu (2), und der Entmetallierung, z. B. zu (3), gewidmet. [Organoiron Complexes as Potential Reagents in Organic Synthesis. Accounts Chem. Res. 7, 122–128 (1974); 45 Zitate]

[Rd 724 – L]

Die Synthese carbocyclischer Spiroverbindungen mit Gerüsten wie (1) durch intramolekulare Alkylierung behandelt in einer Übersicht *A. P. Krapcho*. Es lassen sich sechs Reaktionstypen unterscheiden. 1. Intramolekulare Dehydrohalogenierungen, Dehydrotosylierungen und verwandte Reaktionen, z. B. die Cyclisierung von 2-(ω -Bromalkyl)cycloalkanonen und 9-(ω -Halogenalkyl)fluoren sowie die intramolekulare Dehydratisierung von 2-(2-Hydroxyäthyl)cyclohexanon führen zu (1).



2. Di- und Tetraalkylierungen von Ketonen mit α, ω -Dihalogenalkanen und anschließende Dehydrohalogenierung geben in einer Stufe Spiroketone; auf diese Weise lassen sich auch Dispiro- und Polyspiroketone synthetisieren. Die Reaktion von Malonsäureestern mit α, ω -Dihalogenalkanen und besonders mit Ditosylaten ermöglicht den Aufbau von Spiro- oder Polyspiroverknüpfungen. 3. Diereduktive intramolekulare Ent-

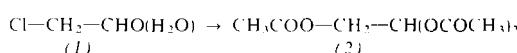
halogenierung führt zu Spiropentanen sowie zu Spirocyclopropansystemen und deren Ketonen. 4. Die radikalische Cyclisierung wie die oxidative Phenolkupplung an Doppelbindungen sowie photochemische Dehydrobromierungen ergeben gleichfalls (1). 5. Säurekatalysierte Cyclisierungen (Cyclodehydratisierung von Alkoholen mit geeignet gelagerter Doppelbindung oder einem aromatischen Ring, Cyclisierung von *en-en*-oder *en*-aromatischen Systemen) eröffnen weitere Synthesewege. 6. Thermische Cyclisierungen, die (1) geben, sind z. B. diejenigen von cyclischen Ketonen mit 1-Butenyl-Rest. Die thermische oder photochemische Zersetzung von Spiropyrazolin-Addukten (Addition von Diazoverbindungen an ungesättigte Substrate) erlaubt die Synthese weiterer (1). [Synthesis of Carbocyclic Spiro Compounds via Intramolecular Alkylation Routes. Synthesis 1974, 383–419; 372 Zitate]

[Rd 723 – M]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

1,1,2-Triacetoxyäthan (Äthanylidenetriacetat) (2), das Vorprodukt für eine Synthese von D,L-Serin, die ebenfalls beschrieben wird, entsteht aus wasserhaltigem Chloracetaldehyd (1).



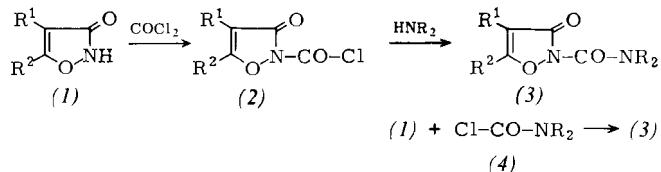
Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in praktisch quantitativer Ausbeute. [DOS 2239278; Degussa, Frankfurt/M.]

[PR 216 – K]

Ungesättigte γ -Lactame (2) werden erhalten, indem man α -cyanäthylierte Ketone (1) in Gegenwart wässriger Schwefelsäure erhitzt. [DOS 2245097; Deutsche Texaco AG, Hamburg]

[PR 217 – K]

Isoxazolinon-Derivate (3) mit analgetischen, entzündungshemmenden und anderen pharmakologischen Eigenschaften entstehen aus Isoxazolinonen (1) durch Reaktion mit Phosgen



$R^1 = H, \text{Alkyl, Halogen}; R^2 = H, \text{Alkyl, Aryl, Alkoxy carbonyl}; NR_2 = \text{gesättigtes cyclisches Amin}$

und anschließenden Austausch des Chlors gegen ein Amin oder aus (1) und einem *N*-chlorcarbonyl-substituierten gesättigten cyclischen Amin (4). [DOS 2257750; Sankyo Co. Ltd., Tokio (Japan)]

[PR 218 – K]