

äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche, destillierbare Öle. Ihre Photolyse^[9] bei -60°C in D₈-THF (Pyrex-Filter) ergab quantitativ die Aziridinimine (9), deren Struktur und Konfiguration durch Spektrenvergleich mit authentischen Verbindungen^[15] gesichert wurde. Das E/Z-Isomerenverhältnis blieb bei -20°C über Wochen unverändert. Bemerkenswert ist die hohe Stereoselektivität dieser Photolyse. Methylendiaziridine konnten nicht nachgewiesen werden.

Eingegangen am 12. Februar 1975,
in gekürzter Form am 14. März 1975 [Z 207]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 13576-20-0 / (3b): 54986-14-0 / (3c): 35151-69-0 /
(3d): 54986-15-1 / (3e): 54986-16-2 / (4): 54986-17-3 /
(5): 54986-19-5 / (6): 4852-30-6 / (7): 54986-20-8 /
(8), (R¹=R²=CH₃): 54986-22-0 / (8), (R¹=H, R²=C(CH₃)₃):
54986-24-2 / Z-(9d): 54986-25-3 / E-(9d): 54986-26-4 /
Z-(9e): 27270-90-2 / E-(9e): 27270-91-3.

- [1] a) P. Dowd, Accounts Chem. Res. 5, 242 (1972); b) J. J. Gajewski, A. Yeshurun u. E. J. Bair, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2138 (1972); J. A. Berson, L. R. Corwin u. J. H. Davis, ibid. 96, 6177 (1974).
- [2] J. F. Lieberman u. A. Greenberg, J. Org. Chem. 39, 123 (1974), und dort zit. Lit.; M. E. Zandler, C. E. Choc u. C. K. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3317 (1974), und dort zit. Lit.; B. K. Carpenter, J. C. S. Perkin II 1974, 1.

- [3] W.-D. Stohrer, P. Jacobs, K. H. Kaiser, G. Wiech u. G. Quinkert, Fortschr. Chem. Forsch. 46, 181 (1974); S. D. Andrews u. A. C. Day, J. Chem. Soc. B 1968, 1271; R. J. Crawford, D. M. Cameron u. H. Tokunasa, Can. J. Chem. 52, 4025 (1974).
- [4] H. H. Wasserman, G. M. Clark u. P. C. Turley, Fortschr. Chem. Forsch. 47, 73 (1974), und dort zit. Lit.; K. G. Srinivasan u. J. H. Boyer, J. C. S. Chem. Comm. 1974, 379.
- [5] J. A. Schuttyser u. F. C. De Schryver, Chem. Ind. (London) 1972, 465.
- [6] P. S. Engel u. L. Shen, Can. J. Chem. 52, 4040 (1974).
- [7] Zur Photolyse 1,4,5-trisubstituierter 2-Tetrazoline: T. Akiyama, T. Kitamura, T. Isida u. M. Kawanisi, Chem. Lett. 1974, 185.
- [8] W. Wadsworth, Jr., J. Org. Chem. 34, 2994 (1969).
- [9] Alle Photolyse wurden in abgeschmolzenen, bei 10⁻⁵ Torr mehrfach entgasten NMR-Röhrchen mit einer 150- oder 450-W-Hg-Lampe durchgeführt.
- [10] Bisher sind nur 1,2-di-turt.-alkyl-substituierte Diaziridinone bekannt: F. D. Greene, J. C. Stowell u. W. R. Bergmark, J. Org. Chem. 34, 2254 (1969).
- [11] S. Hüning u. K. H. Oette, Liebigs Ann. Chem. 641, 94 (1961).
- [12] G. Papi u. G. Sbrana, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5213 (1971).
- [13] E. van Loock, J.-M. Vandensavel, G. L'Abbe u. G. Smets, J. Org. Chem. 38, 2916 (1973); R. Neidlein u. K. Salzmann, Synthesis 1975, 52; M. Revitt, J. C. S. Chem. Comm. 1975, 24.
- [14] K.-H. Roß, Dissertation, Universität Würzburg 1974.
- [15] (9d): H. Quast u. P. Schäfer, unveröffentlicht. (9e): H. Quast u. E. Schmitt, Angew. Chem. 82, 395 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 381 (1970).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Synthese von α -Methylenlactonen behandelt in einer Übersicht P. A. Grieco. Die α -Methylen- γ -butyrolacton- (1) und, in geringerem Umfang, α -Methylen- δ -valerolacton-Struktur (2) finden sich in Naturstoffen, vor allem Sesquiterpenen, die z.T. interessante biologische Aktivitäten aufweisen. (1)



und (2) lassen sich u.a. durch Reaktion von Alkinylalkoholen mit Ni(CO)₄, durch reduktive Aminierung von α -Formyllactonen und anschließende Trialkylaminabspaltung, durch Cyclopropan-Umlagerungen, durch Wittig-Reaktion, durch reduktive Eliminierung von α -Formyllactonen oder durch Mannich-Reaktion herstellen. Daneben wird die Synthese einiger Naturprodukte beschrieben (z.B. dl-Alantolacton, (+)-Arbusculin B, dl-Avenaciolid und Tulipalin A). [Methods for the Synthesis of α -Methylene Lactones. Synthesis 1975, 67-82; 69 Zitate]

[Rd 772 -M]

Synthesen und Reaktionen einfacher Organolithiumverbindungen aus schwach sauren C—H-Verbindungen wie Arylessigsäuren, Arylkalan- und Alkansulfinsäuren, Arylkalan- und Alkan-phosphonsäuren sowie ihren Derivaten fassen D. Ivanov, G. Vassilev und I. Panayotov in einer Übersicht zusammen. Nach einer kurzen Betrachtung der Metallierungsreaktionen mit Aryl-Li- und Alkyl-Li-Verbindungen werden die Reaktionen metallierter Arylessigsäuren mit α , β -ungesättigten Ketonen, Schiffsschen Basen, Carbonsäuren, Jod und N-Bromsuccinimid, 2-Benzoylathyld(trimethyl)ammoniumjodid sowie Alkylier-

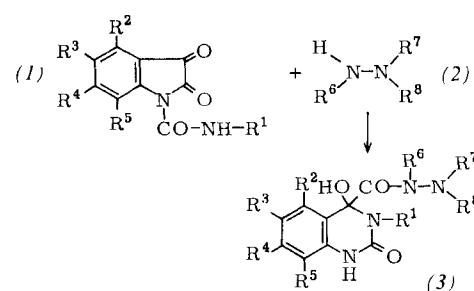
rungsreaktionen besprochen und mit denen entsprechender Organomagnesiumverbindungen verglichen. Anschließend wird die Metallierung von Sulfonsäuren und Phosphonsäuren abgehandelt. Weitere Abschnitte sind der Metallierung von Nitrilen und den Estern aliphatischer Carbonsäuren gewidmet. [Syntheses and Reactions of Organolithium Reagents Derived from Weakly Acidic C—H-Compounds. Synthesis 1975, 83-98; 117 Zitate]

[Rd 775 -M]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungs-schriften (DOS)

Neue 3-substituierte 4-Hydroxy-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-4-carbonsäurehydrazide (3) erhält man durch Umset-



R¹ = Alkyl, Aryl; R²—R⁵ = mit (2) nicht reagierender Rest; R⁶—R⁸ = H, Alkyl, Aryl

zung von Isatin-N-carbonsäureamiden (1) mit Hydrazinen (2). [DOS 2314242; Bayer AG, Leverkusen]

[PR 270 -K]