Mechanism of Base-Promoted Phosphonium Salt Hydrolyses. Kinetics and Multiple

$$\left(\begin{array}{c} \downarrow \\ \downarrow \\ \end{array}\right)_{3} \stackrel{+}{P} - CH_{2} \longrightarrow \left(\begin{array}{c} \downarrow \\ \downarrow \\ \end{array}\right)_{3} \stackrel{-}{P} = 0 + CH_{3} \longrightarrow \left(\begin{array}{c} \downarrow \\ \downarrow \\ \end{array}\right)_{3}$$

Additionsreaktionen

O 0060

7932 - 122

O 0130

Ionisch-katalytische Telomerisierung. 16. Mitt. Telomerisierung von trans-2-Chlorpenten-(3) mit 2,3-Dimethyl-buten-(1). - Die Titelreaktion liefert neben dem normalen 1,2-Addukt (III) auch ein erythro-threo-Gemisch des 1,3-Addukts (IV) sowie Isomerengemische der Cyclisierungsprodukte (V) und (VI) (13C-NMR-Spektren). Bei Ausb. an C<sub>11</sub>-Verbindungen von 72-82% ist die Produktverteilung vom Konversionsgrad der Ausgangsverbindungen (a: 12%; b: 66%) abhängig. - (RANG, KH. A., CHERNYSHEV, V. O., PEKHK, T. I., ERM, A. YU. und LEETS, K. V.; Zh. Org. Khim. 15 (1979) 4, 686-91; Inst. khim. Akad. nauk Estonskoi SSR; russ.) - Herfurt

## Reaktionen und Verfahren

1979

Additionsreaktionen

7029 - 123

Ungesättigte Carbonylverbindungen. 25. Mitt. Stereochemie der Addition sekundärer Amine an Acetylen-Ketone. — Die Produktverteilung in den Adduktgemischen wird ¹H-NMR-spektrometrisch untersucht. Der Anteil der syn-Isomeren (III) nimmt mit der Polarität des verwendeten Lösungsmittels, mit der Reaktivität des Acetylens (d. h. mit der Polarisierung der C≡C-Bindung) in der Reihe a—b—c und schließlich in der Reihenfolge Aziridin—Morpholin—Piperidin zu. So betragen z. B. der (IIa)-Anteil bei der Aziridin-Addition in CCl₄ an (Ia) 72−85%, der (III)-Anteil bei der Piperidin-Addition in CCl₄ an (I) 90−100%. — (VERESHCHAGIN, L. I., PROIDAKOV A. G., GAVRILOV, L. D. und KALABIN, G. A.; Zh. Org. Khim. 15 (1979) 4, 699 bis 704; Inst. nefte- i uglekhim. sint. pri Irkutskom gos. univ. im. Zhdanova, Angarsk; russ.) — Herfurt

$$R^{1}-CO-C=C-R^{2} \xrightarrow{HNR^{3}R^{4}} R^{1}-CO-C=C-R^{2} + R^{1}-CO-C=C-NR^{3}R^{4}$$

$$I \qquad H \qquad II \qquad H \qquad III$$

$$a R^{1}-Mz, -Et, -Pr, -Ph; R^{2}, -Ph; R^{3}u, R^{4}, -(CH_{2})_{2}^{-}, -(CH_{2})_{5}^{-}, -(CH_{2})_{2}O(CH_{2})$$

## Additionsreaktionen

0060

7932 - 124

Übergangszustände bei der Addition an konjugierte Systeme. — Die Addition der Anionen (I) an Cyclohexenone (II) zu (III) wird in Relation zu den Substituenten untersucht. Keine Ausbeuteangaben. — (DESCHAMPS, B., ROUX-SCHMITT, M.-C. und WARTSKI, L.; Tetrahedron Lett. 1979, 16, 1377 — 1380; Groupe de Rech. Réactivité et Méc. de Réaction du CNRS, F-94320 Thiais; franz.) — Ment