

Reaktionen und Verfahren

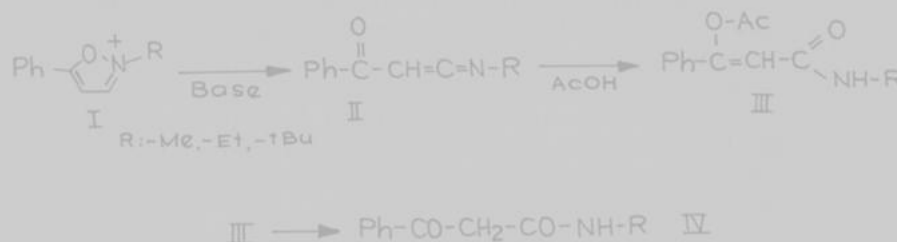
1980

Hydrolyse

O 0050

8049-092

Formation, Rearrangement, and Hydrolysis of Enol Esters derived from Isoxazolium Salts. — Das zur Peptidsynthese häufig verwendete Woodward-Reagenz K (I); R: —Et und m-Sulfonatophenyl anstelle —Ph zeigt in bestimmten, im übrigen nützlichen Reaktionsmilieus ärgerliche Nebenreaktionen. Um die dabei ablaufenden Mechanismen näher zu ermitteln, werden das relativ stabile Ketenimin (II) (R: —tBu) und die Enol-ester-amide (III) solvolysiert (Wasser, wäßrige Essigsäure); die Solvolysekinetik in Abhängigkeit vom pH wird bestimmt. — (HEGARTY*, A. F. und TUOHEY, P. J.; J. Chem. Soc., Perkin Trans. II 1980, 9, 1326–30; Chem. Dep., Univ. Coll., Belfield, Dublin 4, Ire.; engl.) — Boroffka

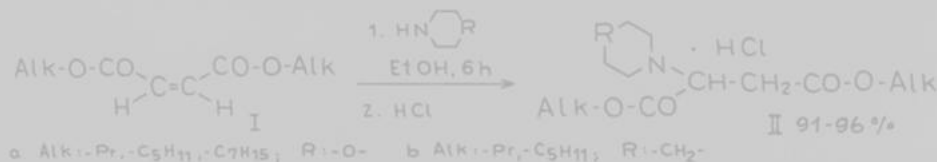


Additionsreaktionen

O 0060

8049-093

Synthese von Morpholino- und Piperidinobernsteinsäure-Derivaten. — Die Kinetik der unter Bildung der Titelverbindungen (II) verlaufenden Additionen von Morpholin und Piperidin an die Maleinsäureester (I) wird untersucht. — (TANCHUK, YU. V. und RAL'CHUK, I. A.; Zh. Org. Khim. 16 (1980) 8, 1617–22; Inst. fiz.-org. khim. i ugglekhim. Akad. nauk Ukr. SSR, Kiev; russ.) — Herfurt



Additionsreaktionen

O 0060

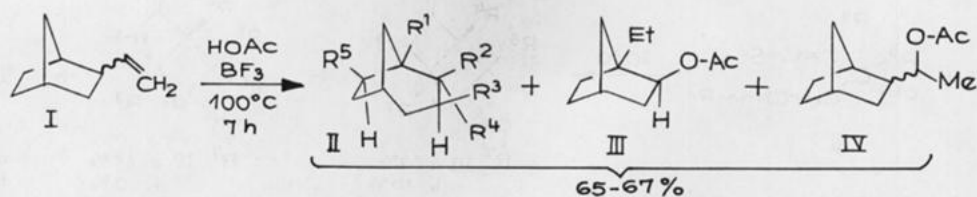
8049-094

Addition von Essigsäure an 2-Vinyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 5-Vinyl-bicyclo[2.2.1]heptan-(2) und 1-Vinyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan. — Eine langsam verlaufende BF₃-katalysierte Addition von Essigsäure an das Vinylbicycloheptan (I) (endo-exo-Gemisch) liefert überwiegend Ringerweiterungsprodukte (II) (Mechanismus), daneben in geringeren Mengen auch die Addukte (IV) und deren Umlagerungsprodukt (III); (IIa), (IIb), (IIc), (IId), (III), exo-(IV) und endo-(IV) bilden sich im Verhältnis 39:18:4:4:19:9:7. Das Vinylbicycloheptan (V) (72:28-endo-exo-Gemisch) reagiert mit Essigsäure in Gegenwart von BF₃ ausschließlich unter Addition an die endocyclische Doppelbindung, im Adduktgemisch liegen endo-(VI), exo-(VI), exo-(VII) und endo-(VII) im Verhältnis 40:31:20:9 vor; aus exo-(V) erhält man unter gleichen Bedingungen nur exo- und endo-(VI) (58:42). Bei der rasch verlaufenden H₂SO₄-katalysierten Addition von Essigsäure an das Vinyltricycloheptan (VIII) entstehen die 1,4-Addukte (IX) und (X) im Verhältnis 84:16; das zunächst auch gebildete 1,2-Addukt (XI) geht im Verlaufe der Reaktion schnell in thermodynamisch stabileres (IX)

1980

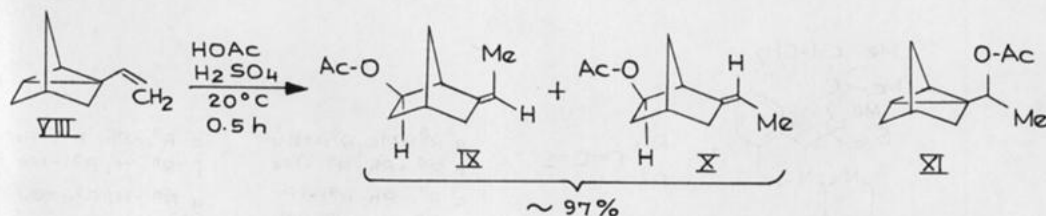
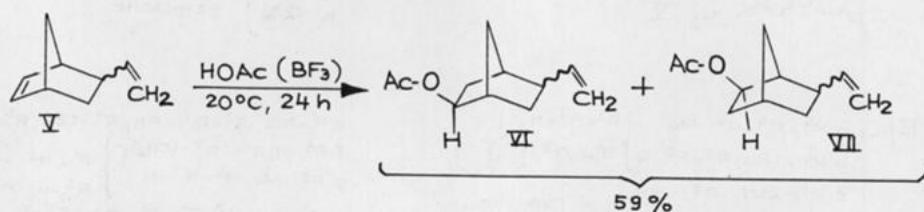
Reaktionen und Verfahren

oder (X) über. Die Geschwindigkeitskonstanten der Additionsreaktionen werden bestimmt. – (BOBYLEVA, A. A., BELIKOVA, N. A., KALINICHENKO, A. N., BARYSHNIKOV, A. T., DUBITSKAYA, N. F., PEKHK, T. I., LIPPMAN, E. T. und PLATE, A. F.; Zh. Org. Khim. 16 (1980) 8, 1645–53; Moskovskii gos. univ. im. Lomonosova; russ.) – Herfurt



a $R^1=R^4=R^5:-\text{H}$; $R^2:-\text{OAc}$; $R^3:-\text{Me}$
 b $R^1=R^2=R^3:-\text{H}$; $R^4:-\text{OAc}$; $R^5:-\text{Me}$

c $R^1=R^4=R^5:-\text{H}$; $R^2:-\text{Me}$; $R^3:-\text{OAc}$
 d $R^1:-\text{Me}$; $R^2:-\text{OAc}$; $R^3=R^4=R^5:-\text{H}$



Cycloadditionsreaktionen

O 0070

0049-095

Cycloadditionsreaktionen von Heterocumulenen. 19. Mitt. 1:1-, 2:1- und 1:2-Cycloaddukte aus der Umsetzung von Thioketenen mit Azomethinen. – Die Umsetzung der Allylthioketene (II) mit den Azomethinen (I) im Molverhältnis 1:1 liefert die 1:1-Cycloaddukte (III) oder (IV) und die 2:1-Cycloaddukte (V); neben (IVa) entsteht auch das 1:2-Addukt (VI) (61% Ausb.). Die Reaktion der Thioketene (VII) mit den Azomethinen (Ia), (Ib) und (Id) kann zu Addukten vom Typ (VIII)–(XIII) oder Gemischen davon führen. Die 1:1-Cycloaddukte fallen in der sterisch günstigeren Konfiguration (III) oder (VIII) an, wenn nicht von sterisch besonders gehinderten Thioketenen ausgegangen wird oder die sterische Wechselwirkung der Substituenten an C-3, C-4 ähnlich oder gering ist; manche β -Thiolactame (III) oder (VIII) können als Stereoisomere hinsichtlich der Anordnung der Substituenten an C-3, C-4 auftreten. – (SCHAUMANN*, E., EHLERS, J. und GRABLEY, F.-F.; Chem. Ber. 113 (1980) 9, 3010–23; Inst. Org. Chem. Biochem., Univ. Hamburg, D-2000 Hamburg 13; deutsch) – Moldenshardt