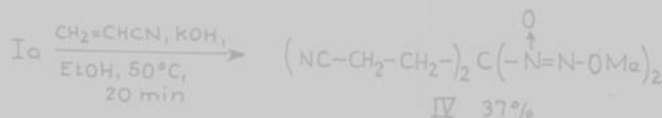
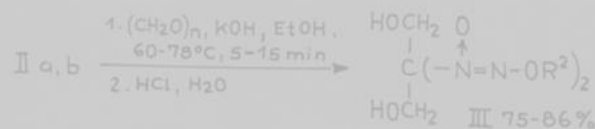
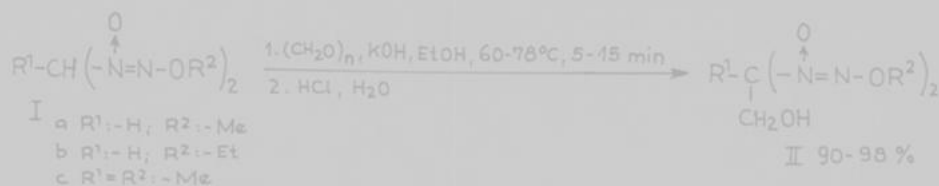


Additionsreaktionen

O 0060

8549-075

Derivate von N'-Alkoxydiazonen-N-oxiden. 1. Mitt. Reaktion von Alkoxydiazonenoxiden mit Formaldehyd und Acrylnitril. — Die basenkatalysierte Reaktion der als schwache C,H-Säuren vorliegenden Titelverbindungen (I) mit Formaldehyd führt zunächst zu den Mono-hydroxymethyl-Derivaten (IIa)–(IIc). Umsetzen der noch über ein acids H-Atom verfügenden Derivate (IIa) und (IIb) mit einem weiteren Äquiv. Formaldehyd führt zu den Bis-hydroxymethyl-Derivaten (III), wobei der zweite Schritt wesentlich langsamer verläuft als die Bildung von (IIa) bzw. (IIb). Die Strukturen der Derivate (II) und (III) werden u.a. durch weitere Umsetzungen gestützt. Mit Acrylnitril bildet (Ia) in einer Michael-Addition das Bis-β-cyanethyl-Derivat (IV). — (MARCHENKO, G. A.; MUKHAMETZANOV, A. S.; TSELINSKII, I. V.; Zh. Org. Khim. 21 (1985) 7, 1426–29; russ.) — Schönefeld



Additionsreaktionen

O 0060

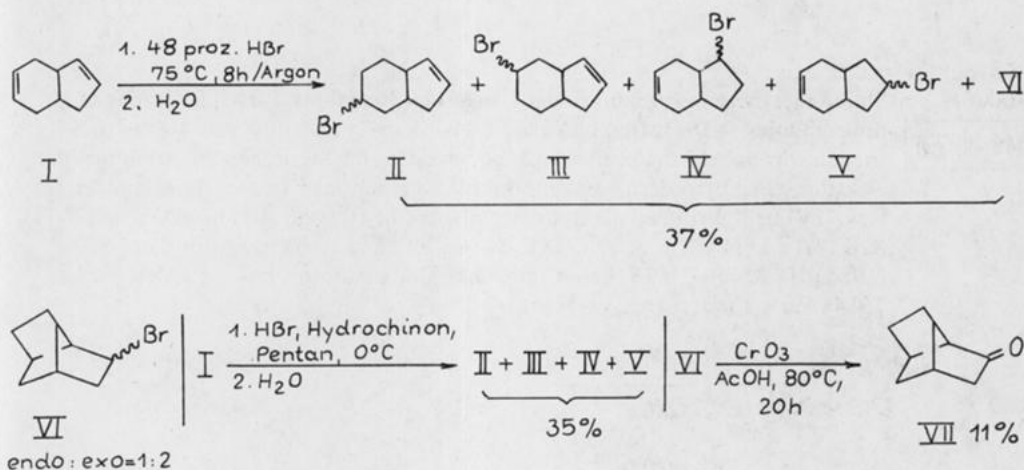
8549-076

Anlagerung von HBr an cis-Bicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien. Synthese von 5-Brombrexan und Brexan-5-on. — Die Anlagerung von HBr an die Titelverbindung (I) erfolgt überwiegend, aber nicht regiospezifisch, an die Doppelbindung im Sechsring. Als Produkt wird bei Verwendung von HBr/H₂O ein Gemisch aus den bisher nicht beschriebenen Bromderivaten (II)–(VI) erhalten, dessen Komponenten durch Spektraldaten und Derivatbildungen charakterisiert werden. Bei der Reaktion mit HBr (Gas) werden nur die Verbindungen (II)–(V) gebildet; das Produkt (VI), 5-Brombrexan, der transannularen Cyclisierung wird nicht beobachtet. Das Gemisch (II)–(VI) wird durch CrO₃ in Brexan-5-on (VII), eine bisher nur schwer zugängliche Verbindung, übergeführt. Eine Methode zur Isolierung von 5-Brom-

1985

Reaktionen und Verfahren

brexan (VI), das als 2:1-Gemisch aus exo- und endo-Form anfällt, wird ebenfalls beschrieben. — (DUBITSKAYA, N. F.; KHAIBULLINA, E. A.; PEKHK, T. I.; GRISHIN, YU. K.; BELIKOVA, N. A.; BOBYLEVA, A. A.; Zh. Org. Khim. 21 (1985) 8, 1738—42; Moskovskii gos. univ. im. Lomonosova; russ.) — Schönefeld



Additionsreaktionen

O 0060

8549-077

Unprecedented γ -Selective Michael Addition of Tin(II) Dienolates to Acyclic α,β -Unsaturated Ketones. — Die β,γ -ungesättigten Ketone (I) reagieren über ihre Zinndienolate mit den α,β -ungesättigten Ketonen (II) am γ -C-Atom zu den 1,7-Diketonen (III). Durch Variation der Reaktionsbedingungen kann die Bildung der Cyclohexene (IV) bzw. (V) begünstigt werden. — (STEVENS, R. W.; MUKAIYAMA, T.; Chem. Lett. 1985, 6, 851—854; Dep. Chem., Fac. Sci., Univ. Tokyo, Hongo, Tokyo 113, Japan; engl.) — Schwamborn

