

W. Theilheimer

Synthetic Methods
of Organic Chemistry

XIV

W. Theilheimer

Synthetic Methods of Organic Chemistry

Yearbook

Synthetische Methoden der Organischen Chemie
Jahrbuch

Vol. 14

Mit deutschem Register-Schlüssel

BASEL (Switzerland)

S. KARGER

NEW YORK

For the Western Hemisphere: Interscience Publishers, Inc., New York

For Great Britain: Interscience Publishers, Ltd., London

<i>English Translations</i>		<i>Deutsche Ausgaben</i>
1948 Interscience Publishers	<i>Vol. I</i>	1946 1. Auflage 1948 2. unveränderte Auflage 1950 3. unveränderte Auflage
1949 Interscience Publishers	<i>Vol. II</i>	1948
	<i>Vol. III</i>	1949 with English Index Key 1953 2. unveränderte Auflage
	<i>Vol. IV</i>	1950 with English Index Key

<i>English Editions</i> <i>Mit deutschem Register-Schlüssel</i>	<i>Vol. V</i>	1951 With Reaction Titles Vol. I-V and Cumulative Index
	<i>Vol. VI</i>	1952
	<i>Vol. VII</i>	1953
	<i>Vol. VIII</i>	1954
	<i>Vol. IX</i>	1955
	<i>Vol. X</i>	1956 With Reaction Titles Vol. VI-X and Cumulative Index
	<i>Vol. XI</i>	1957
	<i>Vol. XII</i>	1958
	<i>Vol. XIII</i>	1959

All rights, including that of translation into foreign languages, reserved.
Photomechanic reproduction (photocopy, microcopy) of this book or
part of it without special permission of the publishers is prohibited.

Alle Rechte, insbesondere das der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es auch nicht gestattet, dieses
Buch oder Teile daraus auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie)
zu vervielfältigen.



Copyright 1960 in Switzerland by S. Karger AG., Verlag, Basel

Printed in Switzerland by Friedrich Reinhardt AG., Basel

Preface to Volume 14

Most of the references in the present volume concern papers published between 1957 and 1959. The index covers only one volume, as the next volume, which concludes the third series, will contain both a cumulative index and arrangement of all titles of Volumes 11 to 15.

I wish to acknowledge with gratitude the help and advice I have had from Dr. John T. Plati, Dr. Bernhard Prijs, and Mr. Peter Bamberg. Thanks are due again to Dr. J. A. Aeschlimann, Vice President of Hoffmann-La Roche, Inc., for liberally providing me with library and office facilities.

Nutley, New Jersey, U.S.A., May 1960.

W. Th.

Vorwort zu Band 14

Die meisten Literaturzitate im vorliegenden Band betreffen Arbeiten aus den Jahren 1957–1959. Das Register umfaßt diesmal nur einen Band, da der nächste Band, der die dritte Serie abschließt, sowohl ein Generalregister als auch alle Titel der Bände 11–15 enthalten wird.

Nutley, New Jersey, USA, im Mai 1960.

W. Th.

From the Prefaces to the Preceding Volumes

New methods for the synthesis of organic compounds, improvements of known methods, and also old proved methods scattered in periodicals, are being recorded continuously in this book series.

An attempt has been made to develop the system of Weygand (*Organic Preparations*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1945), and to group the reactions on a simple, although purely formal, basis. This has led to the invention of reaction symbols that can be classified systematically so that the methods can be treated without knowledge of the current trivial and author names (e.g., "Oxidation" and "Friedel-Crafts reaction").

Readers accustomed to the common notations will find these in the subject index. In many cases, particularly in searching for complex reactions, use of the classification system may be avoided by consulting the subject index. It is thought that the volumes should be kept close at hand. They should provide a quick survey, and obviate the immediate need for an elaborate library search. Syntheses are therefore recorded in the subject index by starting materials and end products, along with the systematic arrangement for the methods. This makes possible a sub-classification within the reaction symbols by reagents, a further methodical criterion. Complex compounds are indexed with cross references under the related simpler compounds. General terms, such as synthesis, replacement, heterocyclics, may also be brought to the special attention of the reader.

Starting with Volume 5, a table that indicates the sequence of the reagents has been included. It may help the reader to locate reactions in the body of the text, particularly within large chapters. This table also contains such frequently used reagents as NaOH and HCl, which are not included in the alphabetical index.

Volume 8 and subsequent volumes contain a brief review, *Trends in Synthetic Organic Chemistry*, stressing some highlights of general interest and calling attention to developments too recent to be included in the body of the text.

The abstracts are limited to the information needed for an appraisal of the applicability of a desired synthesis. This includes the number and nature of the reaction steps, the yield, and the important literature in question. In order to carry out a particular synthesis it is therefore still necessary to have recourse to the original papers or, at least, to an abstract journal. In order to avoid repetition, selections are made on the basis of most detailed description and best yields, whenever the same method is used in similar cases. Continuations of

papers already included will not be abstracted, unless they contain essentially new information. They may, however, be quoted at the place corresponding to the abstracted papers. These supplementary references (see page 535) make it possible to keep abstracts of previous volumes up-to-date.

Furthermore, to avoid a "jungle" of references, the following limitations have been decided on: Papers are not included, if their content does not fit the subject matter of "Synthetic Methods" and if they can be found easily in the indexes of the abstract journals. Less accessible and readable papers, such as the Russian or Japanese ones, are only abstracted, as a rule, if the method in question is described nowhere else. Since publications dealing with organic chemistry are increasing from year to year, some unintentional omissions may occur as well. Therefore, the editor will be grateful if important methods not yet mentioned are brought to his attention.

Syntheses that are split into their various steps, which are recorded in different places, can be followed with the help of the notations *startg. m. f.* (starting material for the preparation of ...) and *prepn. s.* (preparation, see).

Aus den Vorworten zu den vorhergehenden Bänden

In dieser Buchreihe sollen neue Methoden zur Synthese organischer Verbindungen, Verbesserungen bekannter und auch bewährte ältere Methoden, die sich in den in Fachzeitschriften veröffentlichten Originalarbeiten verstreut vorfinden, laufend registriert werden.

Aufbauend auf der Weygandschen Systematik wurde versucht, alle Reaktionen an Hand weniger einfacher, wenn auch rein formaler Richtlinien zu ordnen. Dies führte zur Ausarbeitung von Reaktions-Formelzeichen, die sich im Gegensatz zu den bisherigen Trivial- bzw. Autorennamen, wie Oxydation, Friedel-Crafts-Synthese, systematisch anordnen lassen. Man kann so die Methoden, ohne ihre Namen zu kennen, mittels des Formelzeichens auffinden.

Benutzer, die an die alten Bezeichnungen gewöhnt sind, finden diese im alphabetischen Register, das in vielen Fällen den Gebrauch der Systematik entbehrlich machen und besonders zum Aufsuchen komplizierter Reaktionen mit Vorteil benutzt werden dürfte. Da die Sammlung für die Handbibliothek am Arbeitsplatz im Laboratorium gedacht ist, soll sie eine rasche Orientierung gestatten, ohne daß fürs erste die Literatur der Instituts- oder Werkbibliothek herangezogen werden muß. Neben der systematischen Registrierung der Methoden werden deshalb im alphabetischen Register auch Synthesen durch ihre Ausgangs- und Endprodukte registriert. Dies ermöglicht es, im Text, innerhalb der Re-

aktionszeichen, nach einem weiteren methodischen Kriterium, nämlich den Hilfsstoffen, einzuteilen. Neuartig ist ferner die Registrierung der komplizierten Verbindungen. Auf Sammelbegriffe wie Aufbau, Austausch, Heterocyclen sei noch besonders hingewiesen.

Von Band 5 an ist eine Tabelle aufgenommen worden, die die Reihenfolge der Hilfsstoffe angibt. Sie dürfte zum Aufsuchen von Reaktionen im Text, besonders in großen Kapiteln, nützlich sein. Sie enthält auch häufig gebrauchte Hilfsstoffe wie NaOH und HCl, die im alphabetischen Register nicht aufgeführt sind.

Band 8 und die folgenden Bände enthalten einen kurzen Überblick, «Trends in Synthetic Organic Chemistry», der einige der wichtigsten Fortschritte allgemeinen Interesses aufzeigt und auf neue Arbeiten hinweist, die nicht mehr in den Hauptteil des Bandes aufgenommen werden konnten.

Die Referate beschränken sich auf das zur Beurteilung der Zweckmäßigkeit einer Synthese Notwendige, wie Zahl und Art der Reaktionsstufen, die Ausbeute, wichtige, die Methode betreffende Literatur usw. Vor Ausführung einer bestimmten Synthese ist es deshalb erforderlich, das chemische Zentralblatt oder ein anderes Referatenblatt und, wenn möglich, auch die Originalarbeit zu Rate zu ziehen. Zur Vermeidung von Wiederholungen wurden bei der Anwendung einer Methode in ähnlichen Fällen diejenigen ausgewählt, die am ausführlichsten beschrieben sind und die besten Ausbeuten geben. Fortsetzungen bereits aufgenommener Arbeiten, die nichts wesentlich Neues bringen, werden nicht mehr referiert, evtl. aber an der Stelle der aufgenommenen Arbeit zitiert. Diese Ergänzungszitate (siehe Seite 535) ermöglichen es, Referate aus früheren Bänden auf den neuesten Stand zu bringen.

Um ferner das Material nicht zu sehr auf Kosten der Übersichtlichkeit anschwellen zu lassen, werden Veröffentlichungen, die nicht ganz in den Rahmen der «Synth. Meth.» passen und die in den Sachregistern der Referatenblätter leicht aufgefunden werden können, nicht aufgenommen. Arbeiten aus schwerer zugänglichen und lesbaren Zeitschriften, wie z. B. den russischen und japanischen, werden im allgemeinen nur dann referiert, wenn die betreffende Methode sonst nirgends beschrieben ist. Da die Zahl der Veröffentlichungen auf dem Gebiete der organischen Chemie von Jahr zu Jahr zunimmt, unterbleibt die Aufnahme von Arbeiten manchmal auch unabsichtlich. Wir wären deshalb dankbar, wenn wir auf wichtige Methoden aufmerksam gemacht würden, die in unserer Sammlung noch nicht enthalten sind.

Synthesen, die in ihre Stufen zerlegt und an verschiedenen Stellen eingeordnet sind, können mit Hilfe der Vermerke *startg. m. f.* (Ausgangsmaterial für die Darstellung von ...) und *prepn. s.* (Darstellung siehe) zusammengesetzt werden.

Method of Classification

The following directions serve to explain the system of Classification.

1. Reaction Symbols.

The first part of the symbol refers to the chemical bonds formed during the reaction. These bonds appear in the reaction symbols as the symbols for the two elements that have been linked together (e.g., the bond between hydrogen and nitrogen, as HN). The order of the elements is the same as in *Chemisches Zentralblatt*: H, O, N, Hal (Halogen), S, and the remaining elements (Rem). C is always placed last.

The "principle of the latest position" determines the order of the element symbols, and is used whenever possible.

The methods of obtaining a particular chemical bond are subdivided according to types of formation. Four types are distinguished: addition (Ψ), rearrangement (∇), exchange ($\dagger\dagger$), and elimination ($\uparrow$). The last part of the symbol refers to the bonds which are destroyed in the reaction or to a characteristic element of that part of the molecule which is eliminated.

The following simplifying stipulations facilitate the use of the reaction symbols: (1) The chemical bond is rigidly classified according to the structure formula without taking the reaction mechanism into consideration. (2) Double or triple bonds are treated as being equivalent to two or three single bonds, respectively. (3) Generally speaking, only stable organic compounds are taken into consideration. Intermediary compounds, such as Grignard compounds and sodiomalonic esters, and inorganic reactants, such as nitric acid, are therefore not expressed in the reaction symbols.

Examples:

see Volume II, page viii

Systematic Survey

see page 526

2. Reagents.

A further subdivision, not included in the reaction symbols, is made on the basis of the reagents characteristic of the reaction. The order usually follows that of the periodic system. Reagents made up of several components are arranged according to the element significant for the reaction (e.g., KMnO_4 under Mn, NaClO under Cl). When a constituent of the reagent goes into the products of the reaction, the remainder of the reagent, which acts as a carrier of this constituent, is the criterion for the classification; for example, phosphorus is the carrier in a chlorination with PCl_5 and sodium in a nitrosation with NaNO_2 . A table indicating the sequence of the reagents may be found on page 530.

3. The material between the listings of the reagents is arranged with the simple examples first and the more complicated ones following.

4. When changes in more than one chemical bond occur during a reaction, as, for example, in the formation of a new ring, or if the reaction can be carried out in different ways, these reactions are introduced in several places when necessary. The main entry in such cases is placed usually according to the "principle of the latest position"; the other entries are cross-referenced back to it.

Systematik

Für die Reihenfolge der Methoden gelten folgende Richtlinien:

1. Reaktionszeichen.

Die Einteilung erfolgt zuerst nach den Bindungen, die bei einer Reaktion entstehen. Diese erscheinen im Reaktions-Formelzeichen in Gestalt ihrer beiden Elementsymbole, z. B. die Bindung zwischen Wasserstoff und Stickstoff als HN. Die Reihenfolge der Elemente ist die gleiche wie im Chemischen Zentralblatt: H, O, N, Hal (Halogen), S, Rem (Übrige Elemente). C steht an letzter Stelle.

Das «Prinzip der letzten Stelle» bestimmt die Reihenfolge der Elementsymbole und ist auch sonst nach Möglichkeit immer angewandt worden.

Die Methoden zur Herstellung einer bestimmten Bindung werden nach ihrer Bildungsweise eingeteilt. Es werden 4 Fälle unterschieden: Aufnahme ($\downarrow$), Umlagerung ($\curvearrowright$), Austausch ($\leftrightarrow$) und Abgabe ($\uparrow$).

Der letzte Teil des Reaktionszeichens gibt die Bindung an, die gelöst wird, oder ein charakteristisches Element desjenigen Molekülteils, der abgespalten wird.

Die Bildung des Reaktionszeichens wird durch folgende vereinfachende Annahmen erleichtert:

1. Die Bindungen für die Registrierung ergeben sich rein formal aus den Strukturformeln, ohne daß auf Reaktionsmechanismen Rücksicht genommen wird.

2. Doppel- und Dreifachbindungen werden 2 bzw. 3 Einfachbindungen gleichgesetzt.

3. Es werden in der Regel nur stabile organische Verbindungen berücksichtigt. Zwischenprodukte, wie z. B. Grignard-Verbindungen, Na-Malonester und anorganische Reaktionspartner, wie z. B. Salpetersäure, werden deshalb nicht zur Bildung des Reaktionszeichens herangezogen.

Beispiele

Siehe Band 2, Seite VI.

Systematische Uebersicht

siehe Seite 526.

2. Hilfstoffe.

Eine weitere Unterteilung, die im Reaktionszeichen nicht mehr zum Ausdruck kommt, wird nach den für die Reaktion charakteristischen Hilfstoffen vorgenommen. Ihre Reihenfolge richtet sich im wesentlichen nach dem periodischen System. Hilfstoffe, die sich aus mehreren Bestandteilen zusammensetzen, werden nach demjenigen eingeteilt, der für die Reaktion verantwortlich ist, z. B. steht KMnO_4 bei Mn, NaClO bei Cl. Geht ein Bestandteil des Hilfstoffs in das Reaktionsprodukt ein, dann ist der Rest als Träger dieses Bestandteils für die Einordnung maßgebend; das ist z. B. bei einer Chlorierung mit PCl_5 Phosphor, bei einer Nitrosierung mit NaNO_2 Natrium. Eine Tafel der Reihenfolge der Hilfstoffe befindet sich auf Seite 530.

3. Innerhalb dieser Unterteilung sind die einzelnen Referate von einfachen zu komplizierten Beispielen fortschreitend angeordnet.

4. Treten bei einer Reaktion Veränderungen an mehreren Bindungen ein, wie z. B. bei Ringschlüssen, oder kann sie auf verschiedene Art durchgeführt werden, dann wird sie, falls notwendig, an mehreren Stellen eingeordnet. Das Hauptzitat steht in diesen Fällen in der Regel an der letzten Stelle; an den übrigen Stellen befinden sich Hinweise auf dieses.

Trends

in Synthetic Organic Chemistry

1960

The chemistry of boron compounds has lately received increased attention: Boranes have been prepared from boronic and borinic acids¹. Diborane², a key reagent prepared from various hydrides and boron fluoride, is used e.g. for a convenient non-catalytic selective hydrogenation of carbon-carbon double bonds³ and a stereospecific anti-Markownikoff hydration⁴. Trialkylboranes, made from the corresponding aluminum compounds and trimethoxyboroxine or from borazanes and olefins⁵, may serve as starting materials for the preparation of other organometallic compounds, e.g. dialkylmercury⁶, even in aqueous solution whereas Grignard reagents and organoaluminum compounds demand anhydrous conditions. Aryldichloroboranes prepared by a simple and direct synthesis⁷, acyloxyboranes⁸, chelated stable vinyl borinates⁹, and boronium salts⁹ are among the interesting boron compounds for which good preparative methods have been found. A large variety of cyclic compounds containing boron in their rings¹⁰ have appeared in the current literature; among them are borindans¹¹, boroxines¹², borazoles¹³,

¹ *Synth. Meth.* **14**, 65.

² H. C. Brown and B. C. Subba Rao, *Am. Soc.* **82**, 681 (1960) and previous papers of this series.

³ H. C. Brown and K. Murray, *Am. Soc.* **81**, 4108 (1959).

⁴ *Synth. Meth.* **14**, 206; S. Winstein, E. L. Allred, and J. Sonnenberg, *Am. Soc.* **81**, 5832, 6423 ff. (1959); *J. Org. Chem.* **25**, 26 (1960).

⁵ E. C. Ashby, *Am. Soc.* **81**, 4791 (1959); s. a. M. F. Hawthorne, *Am. Soc.* **82**, 748 (1960); J. Iyoda and I. Shihara, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 304 (1959).

⁶ *Synth. Meth.* **14**, 704.

⁷ E. L. Muetterties, *Am. Soc.* **81**, 2597 (1959).

⁸ W. Gerrard, M. F. Lappert, and R. Shafferman, *Soc.* **1958**, 3648.

⁹ J. M. Davidson and C. M. French, *Chem. & Ind.* **1959**, 750.

¹⁰ *Synth. Meth.* **14**, 155, 158, 341; W. Gerrard, M. F. Lappert, and B. A. Mountfield, *Soc.* **1959**, 1529; M. J. S. Dewar and R. Dietz, *Soc.* **1959**, 2728.

¹¹ R. Köster and K. Reinert, *Ang. Ch.* **71**, 521 (1959).

¹² *Synth. Meth.* **14**, 168; M. F. Lappert, *Soc.* **1958**, 2790; R. M. Washburn et al., *Org. Synth.* **39**, 8 (1959).

¹³ J. B. Smalley and S. F. Stafiej, *Am. Soc.* **81**, 582 (1959); M. F. Hawthorne, *Am. Soc.* **81**, 5836 (1959).

borimidazolines¹⁴, and diboratriseselenolanes¹⁵. 10-Hydroxy-9-oxa-10-boraanthracenes¹⁶ have aromatic character and B-silylborazoles¹⁷ are the first compounds with a boron-silicon bond.

A direct method for the reductive deamination of aliphatic amines has been found¹⁸. The stereospecific replacement of bromine by deuterium and tritium in steroid derivatives has been described¹⁹.

Aldehyde groups can be smoothly introduced into aromatic rings with dichloromethyl ethers²⁰. New aldehyde syntheses, from halides through tosylates²¹ and from acid derivatives through 1-acylpyrazoles²², have been reported. α,β -Unsaturated aldehydes have been prepared in high yields from acetylenic alcohols²³, and phenolaldehydes from phenols with hexamethylenetetramine²⁴, in higher yields than by the Duff reaction²⁵. Aldehydes are versatile starting materials and recently a mild conversion into nitriles with hydroxylamine derivatives has been found²⁶. Aldoximes as well as ketoximes can be prepared from prim. amines by catalytic oxidation with hydrogen peroxide²⁷. The α -n-butylthiomethylene group has been recommended for blocking positions α to a keto group²⁸ and can be easily removed. An efficient procedure for the Amadori rearrangement has been published²⁹. Copper complexes in place of sodio derivatives have been used with advantage for the synthesis of β -diketones³⁰.

The selective cleavage of esters with lithium iodide³¹ may be the method of choice in certain cases. It has been found that carboxylic and sulfonic acids which do not react with thionyl chloride under normal conditions, give good yields of acid chlorides when dimethylformamide is

¹⁴ E. Nyilas and A. H. Soloway, *Am. Soc.* **81**, 2681 (1959).

¹⁵ B. M. Mikhailov and T. A. Shchegoleva, *Izvest.* **1959**, 356; *C. A.* **53**, 20041i.

¹⁶ J. M. Davidson and C. M. French, *Soc.* **1960**, 191.

¹⁷ A. H. Cowley, H. H. Sieler, and G. E. Ryschkewitsch, *Am. Soc.* **82**, 501 (1960).

¹⁸ A. Nickon and A. Sinz, *Am. Soc.* **82**, 753 (1960).

¹⁹ *Synth. Meth.* **14**, 114.

²⁰ A. Rieche, H. Gross, and E. Höft, *B.* **93**, 88 (1960).

²¹ N. Kornblum, W. J. Jones, and G. J. Anderson, *Am. Soc.* **81**, 4113 (1959).

²² *Synth. Meth.* **13**, 117; *A.* **622**, 37 (1959).

²³ G. Saucy et al., *Helv.* **42**, 1945 (1959).

²⁴ *Synth. Meth.* **14**, 461.

²⁵ *s. Synth. Meth.* **8**, 835.

²⁶ J. H. Pomeroy and C. A. Craig, *Am. Soc.* **81**, 6340 (1959).

²⁷ K. Kahr und C. Berther, *B.* **93**, 132 (1960); *Ang. Ch.* **72**, 135 (1960).

²⁸ R. E. Ireland and J. A. Marshall, *Am. Soc.* **81**, 6336 (1959).

²⁹ F. Micheel and G. Hagemann, *B.* **92**, 2836 (1959).

³⁰ W. J. Barry, *Soc.* **1960**, 670.

³¹ F. Elsinger, J. Schreiber, and A. Eschenmoser, *Helv.* **43**, 113 (1960); method *s. E. Taschner and B. Liberek, Roczniki Chem.* **30**, 323 (1956).

present as a catalyst³². Esterification with pyrocarbonates proceeds without catalyst under mild conditions and is well suited for compounds with additional reactive groups³³. 1-Methoxyvinyl ethers have been used as acylating agents³⁴. Iminoester hydrobromides and hydriodides have been recommended in place of the corresponding hydrochlorides as intermediates for the preparation of esters and amides from nitriles³⁵. Amides can be smoothly prepared from esters with lithium aluminum amide complex³⁶. Substituted amides have been obtained from acid chlorides more conveniently with a basic ion exchange resin than with conventional bases³⁷. N-Phthaloyl derivatives can be prepared under mild conditions with N-carbethoxyphthalimide³⁸. Trichloroacetamides represent a new class of oxidizing agents³⁹ and the 1,2,2-trichlorovinylamines obtained in the process are effective reagents for the replacement of hydroxyl by chlorine⁴⁰.

The synthesis of peptides can be speeded up and two new links created in one operation by the use of difunctional amino acid active esters⁴¹. Interesting derivatives of amino acids in which an extra functional group is blocked by ring formation while the carboxyl function is activated, have recently been investigated⁴².

A simple technique has been developed for the replacement of diazonium by nitro groups giving high yields in certain cases⁴³. Metal salts, particularly metal halides, catalyze the reduction of nitro and azo compounds to hydrazo compounds by lithium aluminum hydride⁴⁴. Gem. dithiols can be prepared more easily than has been previously assumed⁴⁵. Aryl ethers and anilides can be efficiently thiocyanated by thiocyanogen chloride⁴⁶. A new method has been reported for the preparation of acylated thiopyranosides from the corresponding glycosylmercaptans⁴⁷. A

³² H. H. Bosshard et al., *Helv.* **42**, 1653 (1959).

³³ W. Thoma and H. Rinks, *A.* **624**, 30 (1959).

³⁴ H. H. Wasserman and P. S. Wharton, *Tetrahedron* **3**, 321 (1958); *Am. Soc.* **82**, 661 (1960).

³⁵ *Synth. Meth.* **14**, 184.

³⁶ J. Petit and R. Poisson, *C. r.* **247**, 1628 (1958).

³⁷ J. M. Bobitt and T.-T. Chou, *J. Org. Chem.* **24**, 1106 (1959).

³⁸ G. H. L. Nefkens, *Nature* **185**, 309 (1960).

³⁹ A. J. Speziale and R. C. Freeman, *Am. Soc.* **82**, 906 (1960).

⁴⁰ A. J. Speziale and R. C. Freeman, *Am. Soc.* **82**, 909 (1960).

⁴¹ M. Goodman and K. C. Stueben, *Am. Soc.* **81**, 3980 (1959).

⁴² J. C. Sheehan, K. Hasspacher, and Y. L. Yeh, *Am. Soc.* **81**, 6086 (1959).

⁴³ E. R. Ward, C. D. Johnson, and J. G. Hawkins, *Soc.* **1960**, 894.

⁴⁴ G. A. Olah, *Am. Soc.* **81**, 3165 (1959).

⁴⁵ *Synth. Meth.* **14**, 665.

⁴⁶ R. G. R. Bacon and R. G. Guy, *Soc.* **1960**, 318.

⁴⁷ M. Černý and J. Pacák, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **24**, 2566 (1959).

convenient preparation of diaryl sulfones with sulfan, a stabilized form of sulfur trioxide, has been published ⁴⁸. Chemical desulfuration has been performed with hydrazine ⁴⁹. This method is free of the disadvantages of the Raney nickel desulfuration and may serve to remove a carbonyl group through the mercaptal, especially where the direct Wolff-Kishner procedure is contraindicated. Rhenium heptaselenide, a catalyst resistant to poisoning and with other valuable properties, hydrogenates e.g. thiophene quantitatively to thiolane ⁵⁰. The related rhenium heptoxide is particularly effective in the reduction of carboxylic acids to alcohols ⁵¹.

New and relatively inaccessible halogen compounds can be prepared with sulfur tetrafluoride ⁵² or phenyltrimethylammonium perhalides ⁵³.

High yields of pure α -nitrostilbenes can be obtained from Schiff's bases ⁵⁴. A number of less accessible compounds can be made from the newly discovered bifurandiones ⁵⁵. Particularly useful for the preparation of methylheterocyclics is an efficient method of converting hydroxymethyl into methyl groups through urethans ⁵⁶. Lateral α -acylation and α -alkylation of pyridine derivatives has been achieved in high yields with sodium diisopropylamide as condensing agent ⁵⁷.

Of the great variety of interesting heterocyclic syntheses which have been published recently, the following ones may be mentioned: An efficient preparation of 2-pyrones ⁵⁸; the preparation of 2-azetidinones from β -aminoesters ⁵⁹; a simple synthesis of pyrroles from acetylenic epoxides ⁶⁰; a new synthesis of 3-cyanopyrrole-2-carboxylic acid esters ⁶¹, the N-aryl derivatives of which can be easily converted to fluorazenes and these in turn to indole derivatives ⁶²; a novel and smooth synthesis of substituted prolines through Δ^1 -pyrrolines ⁶³; the preparation of indoles, especially 3-arylindoles, from cinnolines ⁶⁴; a new synthesis of

⁴⁸ R. Joly, R. Bucourt, and J. Mathieu, R. 78, 527 (1959).

⁴⁹ V. Georgian, R. Harrison, and N. Gubisch, Am. Soc. 81, 5834 (1959).

⁵⁰ H. S. Broadbent and C. W. Whittle, Am. Soc. 81, 3587 (1959).

⁵¹ H. S. Broadbent et al., J. Org. Chem. 24, 1847 (1959).

⁵² Synth. Meth. 14, 620; Am. Soc. 82, 543, 551 (1960).

⁵³ A. Marquet and J. Jacques, Tetrah. Let. 1959, No. 9, 24.

⁵⁴ D. N. Robertson, J. Org. Chem. 25, 47 (1960).

⁵⁵ J. C. Sauer et al., Am. Soc. 81, 3677 (1959).

⁵⁶ T. Kametani, K. Fukumoto, and Y. Nomura, Chem. Pharm. Bull. 6, 467 (1958).

⁵⁷ S. Reynolds and R. Levine, Am. Soc. 82, 472 (1960).

⁵⁸ M. Julia and J. Bullot, Bl. 1960, 23.

⁵⁹ E. Testa and L. Fontanella, A. 625, 95 (1959).

⁶⁰ F. Y. Perveev and E. M. Kuznetsova, Kh 23, 2360 (1958); C. A. 53, 3190d.

⁶¹ R. Huisgen and E. Laschtuvka, B. 93, 65 (1960).

⁶² E. Laschtuvka and R. Huisgen, B. 93, 81 (1960).

⁶³ Synth. Meth. 14, 534.

⁶⁴ J. M. Bruce, Soc. 1959, 2366.

pyridines by an extended Bischler-Napieralski ring closure⁶⁵; the preparation of N-condensed heterocyclics from quaternary ammonium salts⁶⁶, of erythrines from ketalacids⁶⁷, of tetrazoles from readily available azlactones⁶⁸; convenient one-step syntheses of 2,4-oxazolidiones from α -hydroxyesters⁶⁹ and of purines and pteridines with isonitrosomalomonitrile⁷⁰. Isoalloxazines have been made readily accessible⁷¹. (—)-Emetine has been obtained by stereospecific synthesis⁷²; a naturally occurring purine 2'-deoxynucleoside has been synthesized for the first time⁷³; the total synthesis of colchicine has been accomplished independently by two groups⁷⁴.

Trichloroacetonitrile is a mild and specific reagent for esterifications of phosphoric acids⁷⁵ and for other water-forming reactions⁷⁶. In contrast to carbodiimides it reacts neither with carboxylic acids nor with phosphoric acid diesters. 1-Methyl-6,8-dinitro-2-ethoxy-1,2-dihydroquinoline has been introduced as a reagent for the identification of hydroperoxides⁷⁷.

Tetrahydrofuran finds increased application as a solvent giving higher yields, e.g. in Grignard syntheses⁷⁸, in condensation⁷⁹ and diazotization⁸⁰ reactions, and in the 1,4-addition to Δ^{18-20} -steroid ketones⁸¹. Dimethyl sulfoxide is an excellent solvent for the conversion of alkyl chlorides into the corresponding nitriles⁸².

The following references in Vol. 13 under Trends have been entered in this volume⁸³:

⁶⁵ T. Fujisawa and S. Sugawara, *Tetrahedron* 7, 185 (1959).

⁶⁶ *Synth. Meth.* 14, 559.

⁶⁷ V. Boekelheide et al., *Am. Soc.* 81, 3955 (1959); cf. *Am. Soc.* 81, 3959; method s. A. Mondon, *Ang. Ch.* 68, 578 (1956); cf. *B.* 92, 2552 (1959).

⁶⁸ H. Behringer and W. Grimme, *B.* 92, 2967 (1959).

⁶⁹ *Synth. Meth.* 14, 436.

⁷⁰ *Synth. Meth.* 14, 473.

⁷¹ P. Hemmerich, B. Prijs, and H. Erlenmeyer, *Helv.* 42, 1604 (1959).

⁷² A. R. Battersby and J. C. Turner, *Soc.* 1960, 717.

⁷³ *Synth. Meth.* 14, 610.

⁷⁴ E. E. van Tamelen et al., *Am. Soc.* 81, 6341 (1959); J. Schreiber et al., *Ang. Ch.* 71, 637 (1959).

⁷⁵ F. D. Cramer and G. Weimann, *Chem. & Ind.* 1960, 46.

⁷⁶ *Synth. Meth.* 14, 612.

⁷⁷ A. Rieche, E. Schmitz, and P. Dietrich, *B.* 92, 2239 (1959).

⁷⁸ *Synth. Meth.* 13, 653; A. Ofner et al., *Helv.* 42, 2577 (1959); H. Normant and C. Crisan, *Bl.* 1959, 459.

⁷⁹ S.-O. Lawesson and T. Busch, *Acta Chem. Scand.* 13, 1717 (1959).

⁸⁰ J. A. Cade and A. Pilbeam, *Chem. & Ind.* 1959, 1578.

⁸¹ K. Heusler et al., *Helv.* 42, 2043 (1959).

⁸² R. A. Smiley and C. Arnold, *J. Org. Chem.* 25, 257 (1960).

⁸³ The first figure refers to the footnote in Trends, Vol. 13, the second figure to the entry number in this volume.

2/812; 3/862; 7/871; 8/524; 10/610; 12/157; 13/230; 14/25;
15/444; 17/452; 18/164; 19/475; 21/59; 22/451; 23/459; 25/717;
26/206; 27/885; 28/603; 29/594; 30/854; 31/712,741; 32/82; 33/58;
34/876; 35/798; 36/235; 37/202; 38/196; 39/709; 40/283; 43/361;
45/669; 46/711; 47/172; 49/565; 50/866; 51/780; 52/554; 53/930;
54/338; 55/791; 56/197; 57/429; 57a/733; 59/558; 60/435; 61/239;
62/592; 64/120; 65/80; 66/64; 68/137; 69/291; 70/212; 71/221;
72/411; 73/614; 74/744,887; 75/646,734.

Contents

	Page
Preface to Volume 14	IV
From the Prefaces to the Preceding Volumes	V
Method of Classification	VIII
Trends in Synth. Organic Chemistry, 1960	XI
Reactions	1-453
Subject Index	454-520
Abbreviations	524
Symbols	525
Journal Abbreviations	525
Systematic Survey	526
Reagents	530
Index of Supplementary References	535

Inhalt

	Seite
Vorwort zu Band 14	IV
Aus den Vorworten zu den vorhergehenden Bänden	VI
Systematik	IX
Reaktionen	1-453
Alphabetisches Register	454-520
Deutscher Schlüssel zum Register	521
Abkürzungen	524
Zeichen	525
Zeitschriften-Abkürzungen	525
Systematische Uebersicht	526
Hilfstoffe	530
Tabelle der Ergänzungs- zitate	535