

W. THEILHEIMER

Synthetic Methods of Organic Chemistry

Synthetische Methoden
der Organischen Chemie

Jahrbuch

13

Yearbook

new Trends
Neue Folge in Synthetic Organic Chemistry

With Cumulative Index Vols. 11-13

Mit Generalregister der Bände 11-13 · Deutscher Register-Schlüssel

BASEL

S. KARGER

NEW YORK

W. Theilheimer

Synthetic Methods of Organic Chemistry

Yearbook

Synthetische Methoden der Organischen Chemie

Jahrbuch

Vol. 13

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

*English Translations**Deutsche Ausgaben*

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

*English Editions**Mit deutschem Register-Schlüssel*

<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

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 1959 in Switzerland by S. Karger AG., Verlag, Basel

Printed in Switzerland by Friedrich Reinhardt AG., Basel

Preface to Volume 13

Most of the references in the present volume concern papers published between 1956 and 1958. The index covers volumes 11–13, the first three of the third series, and includes a few additional and revised entries to former volumes.

I want to thank Dr. John T. Plati once more for having checked the manuscript and Dr. Bernhard Prijs for his thorough proof-reading. I also greatly appreciate the valuable advice they have given me. 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., June 1959.

W. Th.

Vorwort zu Band 13

Die meisten Literaturzitate im vorliegenden Band betreffen Arbeiten aus den Jahren 1956–1958. Das Register umfaßt die Bände 11 bis 13, die drei ersten der dritten Serie, und enthält einige zusätzliche oder revidierte Schlagworte zu früheren Bänden.

Nutley, New Jersey, USA, im Juni 1959.

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 590) 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.

Beginnend mit Band 5 ist eine Tafel 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 so 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 590) ermöglichen es, Referate aus früheren Bänden auf den neuesten Stand zu bringen.

Um ferner das Material nicht zu sehr auf Kosten der Übersicht 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 ($\Downarrow$), exchange ($\Updownarrow$), 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 581

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 585.

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 ($\Updownarrow$) 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 581.

2. Hilfsstoffe.

Eine weitere Unterteilung, die im Reaktionszeichen nicht mehr zum Ausdruck kommt, wird nach den für die Reaktion charakteristischen Hilfsstoffen vorgenommen. Ihre Reihenfolge richtet sich im wesentlichen nach dem periodischen System. Hilfsstoffe, 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 Hilfsstoffs 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 Hilfsstoffe befindet sich auf Seite 585.

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

1959

The chemistry of vinylogs is growing to fill a new chapter in organic chemistry. It concerns particularly compounds in which the functional group can be considered as being split by insertion of one or more ethylene groups. These are some examples: A Friedel-Crafts synthesis with a vinylogous ester¹, the preparation of polymethine dyes with 1,3,3-trimethoxy-1-propene, a vinylogous orthoformate², the synthesis of unsaturated oxo compounds with vinylogous amides³, the reduction of the latter⁴ and of the related vinylogous lactams⁵, reactions with 4-chloromethylene-5-oxazolones⁶ and 5-chloromethylenerhodanines⁷, which are vinylogous acid chlorides, the preparation of vinylogous formamidinium salts, e. g. with β -dimethylacrolein, a vinylogous dimethylformamide⁸, also the synthesis of aldehyde vinylogs from the lower aldehydes via enolethers⁹.

Nucleotides and phosphorus compounds in general have attracted increased attention. A new approach to the synthesis of natural and artificial 2'-deoxynucleosides involves a novel rearrangement of a 3-ethylthioxyloside to a 2-ethylthioarabinoside via an episulfonium intermediate¹⁰. Dicyclohexylcarbodiimide has been the favorite reagent for linking phosphorus with other elements, e.g. for making phosphoramidates¹¹ and forming a 5'-3'-internucleotide bond¹². The reaction of carbodiimides with acids has been investigated thoroughly and new or improved syntheses for various types of phosphates have been found¹³.

¹ *Synth. Meth.* **13**, 753.

² W. B. Tuemmler and B. S. Wildi, *Am. Soc.* **80**, 3772 (1958).

³ *Synth. Meth.* **13**, 787; C. Jutz, *B.* **91**, 1867 (1958).

⁴ *Synth. Meth.* **9**, 107; s. a. T. S. Gardner, E. Wenis, and J. Lee, *J. Org. Chem.* **23**, 823 (1958).

⁵ N. A. Nelson, J. E. Ladbury, and R. S. P. Hsi, *Am. Soc.* **80**, 6633 (1958).

⁶ *Synth. Meth.* **13**, 822.

⁷ H. Behringer et al., *B.* **91**, 2773 (1958).

⁸ Z. Arnold, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **24**, 760 (1959).

⁹ *Synth. Meth.* **13**, 836.

¹⁰ C. D. Anderson, L. Goodman, and B. R. Baker, *Am. Soc.* **81**, 898 (1959).

¹¹ *Synth. Meth.* **13**, 355.

¹² P. T. Gilham and H. G. Khorana, *Am. Soc.* **80**, 6212 (1958).

¹³ M. Smith, J. G. Moffat, and H. G. Khorana, *Am. Soc.* **80**, 6204 (1958).

Bases have been used as additives to achieve partial hydrogenolysis of benzyl phosphates ¹⁴.

Two methods have been recommended to avoid racemization in peptide synthesis: The use of a vinyl phosphate derivative ¹⁵ and activation of the amino group, again with phosphorus compounds namely phosphorus pentoxide in diethyl phosphite ¹⁶, rather than activation of the carboxyl group. Imidazole and its derivatives have been introduced as reagents in the synthesis of peptides ¹⁷ as well as of phosphates ¹⁸; also 1-acylpyrazoles ¹⁹ and 5-oxazolidones ²⁰ have been used as intermediates. Trifluoroacetyl amino acid tritylhydrazides and N-trifluoroacetyl peptide tritylhydrazides are peptide moieties which can be conveniently coupled at both ends, at the amino as well as at the carboxyl function, after removal of the respective blocking group ²¹. The best route to a polypeptide supposedly is to start from the C-terminal end and add one amino acid at a time ²². It may also be mentioned here, that silicon tetrachloride has been recommended for the preparation of substituted amides from acids ²³.

Extensive investigations on polynitriles, called cyanocarbons when they contain only cyanide groups attached to carbon, have been reported ²⁴.

A general stereospecific 4-stage synthesis of olefins from α -chloro-carbonyl compounds has been described ²⁵. It includes a new procedure for converting epoxides to iodohydrins and the reduction of the latter to olefins by a new reagent, stannous chloride and phosphorus oxychloride in pyridine. Also, a 2-stage procedure for the stereospecific addition of water or methanol to certain double bonds through mono-organomercury compounds is now available ²⁶.

Active methylene groups can be smoothly acylated with aromatic

¹⁴ V. M. Clark, G. W. Kirby, and A. Todd, *Soc. 1958*, 3039.

¹⁵ F. Cramer and K.-G. Gärtner, *B. 91*, 1562 (1958); *Chem. and Ind. 1958*, 560.

¹⁶ G. Schramm and H. Wissmann, *B. 91*, 1073 (1958).

¹⁷ *Synth. Meth. 13*, 424; G. W. Anderson and R. Paul, *Am. Soc. 80*, 4423 (1958).

¹⁸ J. Baddiley, J. G. Buchanan, and R. Letters, *Soc. 1956*, 2812; H. Hellmann, F. Lingens, and H. J. Burkhardt, *B. 91*, 2290 (1958).

¹⁹ W. Ried and B. Schleimer, *A. 619*, 43 (1958).

²⁰ *Synth. Meth. 13*, 516; *s. a. B. 92*, 309 (1959).

²¹ F. Weygand and W. Steglich, *B. 92*, 313 (1959).

²² H. Schwarz and F. M. Bumpus, *Am. Soc. 81*, 890 (1959).

²³ Y. D. Yur'ev and Z. V. Belyakova, *ЖК. 28*, 3 (1958); *C. A. 52*, 11765d.

²⁴ T. L. Cairns et al., *Am. Soc. 80*, 2775 (1958) ff.; *Synth. Meth. 12*, 740; 13, 675.

²⁵ J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, and K. K. Mathew, *Soc. 1959*, 112.

²⁶ H. B. Henbest and B. Nicholls, *Soc. 1959*, 227.

acylcyanides²⁷ and fluorinated with perchloryl fluoride²⁸, an interesting compound mentioned already in Trends, Vol. 12, as perchlorylation agent²⁹. Preferential condensations, not, as usual, at the methylene group but at an α -methyl group of β -diketones have been accomplished³⁰. Reductive metalation has been demonstrated as a remarkable synthetic tool³¹.

cis-Olefins of high purity and aldehydes can be obtained through hydroboration of acetylenes³². Aldehydes can also be obtained from diazo compounds, from α -diazoketones through amides or thiolates³³, and by the Wittig reaction³⁴. Acetylene-acetals and -ketals, the latter a new class of compounds, can be prepared from acetylene derivatives and orthoesters with zinc iodide³⁵. Orthocarbonic acid esters yield acetyleneorthoesters by this method. Acetone dimethyl acetal has been used for a convenient preparation of methyl esters³⁶. Two good methods for the preparation of glycidic acids³⁷ and esters³⁸ by epoxidation have been published recently. Chelation is the driving force in a simple synthesis of α -nitro acids from prim. nitroalkanes and carbon dioxide³⁹.

Potassium fluoride has been recommended as catalyst for the preparation of 2,4-dinitrophenyl derivatives of hydroxy compounds, mercaptans, and amines⁴⁰. Nitrate groups can be selectively removed by hydrazine from compounds containing tosyl, mesyl, O-methyl, and O-benzyl groups⁴¹.

Isomeric α -diazoketones may be prepared by the use of α -diketone monotosylhydrazones⁴² and α -isonitrosoketones⁴³ respectively as intermediates. The preparation of sulfonyl halides from disulfides or mer-

²⁷ A. Dornow and H. Grabhöfer, B. 91, 1824 (1958).

²⁸ C. E. Inman, R. E. Oesterling, and E. A. Tyczkowski, Am. Soc. 80, 6533 (1958).

²⁹ C. E. Inman, R. E. Oesterling, and E. A. Tyczkowski, Am. Soc. 80, 5286 (1958).

³⁰ C. R. Hauser and T. M. Harris, Am. Soc. 80, 6360 (1958).

³¹ P. J. Hamrick, Jr., and C. R. Hauser, Am. Soc. 81, 493 (1959).

³² H. C. Brown and G. Zweifel, Am. Soc. 81, 1512 (1959).

³³ F. Weygand, H. J. Bestmann, and H. Schulz, B. 92, 528, 530 (1959).

³⁴ S. G. Levine, Am. Soc. 80, 6150 (1958).

³⁵ B. W. Howk and J. C. Sauer, Am. Soc. 80, 4607 (1958).

³⁶ N. B. Lorette and J. H. Brown, Jr., J. Org. Chem. 24, 261 (1959).

³⁷ G. B. Payne and P. H. Williams, J. Org. Chem. 24, 54 (1959).

³⁸ D. L. MacPeck, P. S. Starcher, and B. Phillips, Am. Soc. 81, 680 (1959).

³⁹ M. Stiles and H. L. Finkbeiner, Am. Soc. 81, 505 (1959).

⁴⁰ N. N. Vorozhtsov, Jr., and G. G. Yakobson, Zh. 28, 40 (1958); C. A. 52, 12784h.

⁴¹ Synth. Meth. 13, 5.

⁴² Synth. Meth. 12, 571.

⁴³ M. P. Cava, R. L. Litle, and D. R. Napier, Am. Soc. 80, 2257 (1958).

captans can be facilitated by the addition of catalysts, notably ferric chloride⁴⁴. A large number of thiolcarbamates have been prepared by several methods, one of which uses an improved procedure for the preparation of anhydrous sodium alkylmercaptides by a sodium dispersion⁴⁵.

Of new organometallics vinylolithium, which has been prepared in good yield⁴⁶, may find a variety of synthetic applications.

Allyl rearrangements with hydroperoxides have been performed for the first time⁴⁷. A Beckmann-type rearrangement yields thioamides from oximes⁴⁸.

The intermediate formation of aryne rings has been recognized as a major method for the synthesis of cyclic compounds⁴⁹ and benzyne itself has been used as a dienophile⁵⁰. Remarkably simple syntheses of azulenes from pyrylium salts⁵¹, or pyrrocoline⁵² and related cycl[3.2.2]-azines⁵³ have been found. Pseudoazulenes with oxygen⁵⁴ and nitrogen⁵⁵ in the ring have been synthesized. Peracetic acid in acetone has been used successfully in the Baeyer-Villiger synthesis of lactones from cycloketones⁵⁶. Pyrazoles can be obtained from a variety of heterocyclics with hydrazine⁵⁷ and from diazo compounds with acteylene^{57a}. Various heterocyclics, e.g. 5,6-dihydro-1,3-oxazines and 1-pyrrolines, can be prepared from nitriles⁵⁸. o-Aminoacid azides are good starting materials for the preparation of condensed 2-hydroxyimidazoles⁵⁹. Ethyl acetamino-cyanoacetate has been rediscovered as a convenient intermediate for the synthesis of purines and purine analogs⁶⁰.

The cortisone side chain can be protected with formaldehyde as the bismethylenedioxy derivative⁶¹. The side chain of aromatic carbonyl

⁴⁴ Synth. Meth. 13, 550.

⁴⁵ H. Tilles, Am. Soc. 81, 714 (1959).

⁴⁶ D. Seyferth and M. A. Weiner, Chem. and Ind. 1959, 402.

⁴⁷ G. O. Schenck, O.-A. Neumüller, and W. Eisfeld, A. 618, 194, 202 (1958).

⁴⁸ Synth. Meth. 13, 601.

⁴⁹ Synth. Meth. 13, 631; R. Huisgen and H. König, B. 92, 203, 429 (1959).

⁵⁰ G. Wittig, W. Stilz, and E. Knauss, Ang. Ch. 70, 166 (1958).

⁵¹ K. Hafner and H. Kaiser, A. 618, 140 (1958).

⁵² V. Boekelheide and R. J. Windgassen, Jr., Am. Soc. 81, 1456 (1959).

⁵³ R. J. Windgassen, Jr., W. H. Saunders, Jr., and V. Boekelheide, Am. Soc. 81, 1459 (1959).

⁵⁴ G. V. Boyd, Soc. 1958, 1978.

⁵⁵ W. Treibs and G. Kempter, B. 92, 601 (1959).

⁵⁶ P. S. Starcher and B. Phillips, Am. Soc. 80, 4079 (1958).

⁵⁷ C. Alberti, G. 87, 720-781 (1957).

^{57a} H. Reimlinger, B. 92, 970 (1959).

⁵⁸ Synth. Meth. 13, 454; J. Org. Chem. 23, 1918 (1958).

⁵⁹ A. Dornow and E. Hinz, B. 91, 1834 (1958).

⁶⁰ D. S. Acker and J. E. Castle, J. Org. Chem. 23, 2010 (1958).

⁶¹ R. E. Beyler et al., Am. Soc. 80, 1517 (1958); 81, 1235 (1959).

compounds can be deactivated with excess aluminum halide, called a swamping catalyst effect, so that ring substitution, e. g. bromination, is preferentially achieved ⁶².

These reducing agents have been recommended: Organotin hydrides ⁶³, which can hydrogenolyze aromatic halides ⁶⁴, do not affect double bonds, and do not require a hydrolysis step as metal hydrides do, and calcium hexammine for the preparation of hydrogenated ring compounds difficult to obtain otherwise ⁶⁵ and for the reductive cleavage of sulfur compounds ⁶⁶. New preparations of active Raney nickel and platinized nickel catalysts have been published ⁶⁷.

Reductions have also been performed with reducing agents adsorbed on ion exchange resins ⁶⁸, which are still gaining importance as easily removable reagents or in this case reagent carriers. Benzyl ethers of phenols can be prepared at room temperature with a strongly basic anion exchange resin ⁶⁹.

Smooth oxidations with sulfur and aqueous bases have been described ⁷⁰. In contrast to the Willgerodt and Kindler methods, ammonia and amines are not essential for good yields. A powerful oxidizing agent recently investigated is ruthenium tetroxide ⁷¹.

Boron fluoride-dinitrogen pentoxide complex has been recommended as nitrating agent ⁷².

Here are two convenient substitutes for unpleasant reagents, in addition to those mentioned for phosgene in Trends, Vol. 12: Phenylphosphonic dichloride for phosphorus oxychloride ⁷³ and acetone cyanohydrin for hydrogen cyanide ⁷⁴.

Electron rays and γ -rays have been added to the radiation arsenal of the preparative chemist ⁷⁵.

⁶² D. E. Pearson, *J. Org. Chem.* **23**, 1412 (1958).

⁶³ *Synth. Meth.* **13**, 70.

⁶⁴ L. A. Rothman and E. I. Becker, *J. Org. Chem.* **24**, 294 (1959).

⁶⁵ H. Boer and P. M. Duinker, *R.* **77**, 346 (1958).

⁶⁶ H. Boer, P. M. Duinker et al., *R.* **77**, 935 (1958).

⁶⁷ S. Nishimura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 61 (1959).

⁶⁸ H. Dalibor, *B.* **91**, 1955 (1958).

⁶⁹ E. J. Rowe, K. L. Kaufman, and C. Piantadosi, *J. Org. Chem.* **23**, 1622 (1958).

⁷⁰ W. G. Toland et al., *Am. Soc.* **80**, 5423 (1958).

⁷¹ L. M. Berkowitz and P. N. Rylander, *Am. Soc.* **80**, 6682 (1958).

⁷² G. B. Bachman and J. L. Dever, *Am. Soc.* **80**, 5871 (1958).

⁷³ M. M. Robison, *Am. Soc.* **80**, 5481 (1958).

⁷⁴ *Synth. Meth.* **11**, 773; **12**, 873; A. Ercoli and R. Gardi, *G.* **88**, 684 (1958); B. E. Betts and W. Davey, *Soc.* **1958**, 4193.

⁷⁵ *Synth. Meth.* **13**, 640; E. A. I. Heiba and L. C. Anderson, *Am. Soc.* **79**, 4940 (1957); F. W. Stacey, J. C. Sauer, and B. C. McKusick, *Am. Soc.* **81**, 987 (1959).

XVI

The following references in Vol. 12 under Trends have been entered in this volume ⁷⁶:

2/338; 4/187; 6/12,201,704; 7/59,317,328,700,864; 9/11; 15/159; 17/47; 18/424; 20/56; 21/387; 22/530; 23/105; 24/132; 26/116; 28/884; 29/718; 31/693; 32/690; 36/797; 37/810; 39/139; 42/879; 43/131; 44/271; 45/323; 47/687; 49/408; 50/30; 52/523; 57/123; 58/735; 61/454; 62/874; 63/413; 65/26; 66/353; 68/207; 69/102; 70/236; 71/239; 72/180,644; 73/282,433; 75/493,890; 77/287; 80/407.

⁷⁶ The first figure refers to the footnote in Trends, Vol. 12, the second figure to the entry number in this volume.

Contents

	Page
Preface to Volume 13	IV
From the Prefaces to the Preceding Volumes	V
Method of Classification	VIII
Trends in Synth. Organic Chemistry, 1959	XI
Reactions	1-441
Subject Index	444-575
Abbreviations	579
Symbols	580
Journal Abbreviations	580
Systematic Survey	581
Reagents	585
Index of Supplementary References	590

Inhalt

	Seite
Vorwort zu Band 13	IV
Aus den Vorworten zu den vorhergehenden Bänden	VI
Systematik	IX
Reaktionen	1-441
Alphabetisches Register	444-575
Deutscher Schlüssel zum Register	576
Abkürzungen	579
Zeichen	580
Zeitschriften-Abkürzungen	580
Systematische Uebersicht	581
Hilfsstoffe	585
Tabelle der Ergänzungs- zitate	590