

W. THEILHEIMER

Synthetische
Methoden
der Organischen Chemie

Repertorium

4

BASEL

S. KARGER

NEW YORK

W. Theilheimer

Synthetische Methoden der Organischen Chemie

Synthetic Methods of Organic Chemistry

Repertorium

4

With English Index Key

BASEL

S. KARGER

NEW YORK

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

For Great Britain: Interscience Publishers, Ltd., London

Aus den Vorworten zu den Bänden 1–3

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 ihren 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 Reaktionszeichen, 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.

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 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 kurzen Literaturzitate wurden im 3. Band neu eingeführt.

Um ferner das Material nicht zu sehr auf Kosten der Uebersicht 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, werden im allgemeinen nur dann referiert, wenn die betreffende Methode sonst nirgends beschrieben ist.

Synthesen, die in ihre Stufen zerlegt und an verschiedenen Stellen eingeordnet sind, können mit Hilfe der Vermerke *Ausg. f.* und *Darst. s.* zusammengesetzt werden.

From the Prefaces to Volumes 1-3

In this series of books there are going to be recorded continuously: new methods for the synthesis of organic compounds, improvements of known methods, and also old proved methods that are now scattered about in the original papers of the periodicals.

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 employed in the subject index. It is thought that the volumes should be used for immediate reference in the laboratory. They should provide a quick survey of the situation at hand, and obviate the necessity of first searching the entire literature. Syntheses are therefore recorded in the subject index by starting materials and end products, along with the systematic arrangement for the methods. Another innovation is the indexing of complex compounds with cross references under the related simpler compounds. General terms, such as synthesis, replacement, heterocyclic compounds, may also be brought to the special attention of the reader.

The abstracts are limited to the information needed for an appraisal of the applicability of a desired synthesis. This includes, for instance, 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 abstracting 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 brief literature references were newly introduced in the 3rd volume.

Futhermore, 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 they can be found easily in the indices of the abstract journals. Less accessible and readable papers, such as the Russian ones, are only abstracted, as a rule, if the method in question is described nowhere else.

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

Vorwort zu Band 4

Der vorliegende 4. Band setzt die Sammlung organisch-synthetischer Methoden über den Zeitraum eines Jahres fort. Er enthält hauptsächlich Referate von Arbeiten aus den Jahren 1947 und 1948 mit Ergänzungen aus dem Jahre 1949. Eine Sammelliste dieser Ergänzungsätze findet sich auf Seite 357.

Titel von Reaktionen aus den vorhergehenden Bänden sind nur dann aufgenommen worden, wenn neue Literaturzitate dazugekommen sind, und das Register beschränkt sich auf diesen Band, da Band 5 – in der gleichen Art wie Band 3 – ein Generalregister und alle Titel der vorhergehenden Bände enthalten wird.

Zusätzliche Auskünfte über neue Literatur und Beratungen auf dem Gebiete, dem diese Buchreihe gewidmet ist, sind nun von R. S. Aries & Associates, New York, N. Y. (siehe Anzeige) erhältlich.

An dieser Stelle sei wiederum mein aufrichtiger Dank ausgesprochen: Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer, Basel, Schweiz, für sein fortgesetztes Interesse an diesem Unternehmen, Herrn Dr. J. A. Aeschlimann, Director of Chemical Research, Hoffmann-La Roche, Inc., der mir in großzügiger Weise die Fortsetzung dieser Sammlung im Werk Nutley seiner Firma ermöglicht, sowie Herrn und Frau Dr. Sorkin-Brügger, Basel, für das Lesen der Korrekturen.

Nutley, New Jersey, USA, im Juli 1950.

W. Th.

Preface to Volume 4

The present volume 4 continues the collection of organic synthetic methods over the period of one year. Substantially, it consists of abstracts from papers published in 1947 and 1948, with supplementary references from 1949. A cumulative list of these references may be found on page 357.

Reaction titles from preceding volumes have been included only when new references have been added, and the alphabetical index has been limited to this volume, because volume 5 will contain a cumulative index and all the reaction titles of the previous volumes, just like volume 3. I should like to mention in passing that volume 5 will be in English.

A consulting service covering the same field as this book series has been started by R. S. Aries & Associates, New York, N. Y. (see advertisement). Its function will be to provide additional, up-to-date information.

Grants from the chemical industry once again made possible the continuation of this book series. They are being acknowledged on a separate page.

I wish to thank again Prof. Erlenmeyer, Basle, Switzerland, for his continued interest in this enterprise, Dr. J. A. Aeschlimann, Director of Chemical Research, Hoffmann-La Roche, Inc., for liberally providing me with library and office facilities, and Dr. and Mrs. Sorkin-Brügger, Basle, for the proof-reading of the text.

Nutley, New Jersey, USA, July 1950.

W. Th.

Systematik

Für die Reihenfolge der Methoden gelten folgende Richtlinien:

I. 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 und in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie: H, O, N, Hal (Halogene), S, Ue (Uebrige 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).

Die weitere Einteilung ergibt sich aus den Bindungen, die bei der Reaktion gelöst werden. Von den Elementen, die an diesen Bindungen beteiligt sind, werden im allgemeinen bei Aufnahme und Umlagerung zwei, bei Austausch und Abgabe eines in das Reaktionszeichen aufgenommen.

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 354

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.

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.

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 NH). The order of the elements is the same as in *Chemisches Zentralblatt* and in Beilstein's *Handbuch der organischen Chemie*: H, O, N, Hal (Halogen), S, and other elements (Ue), 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 methods of formation. Four types are distinguished: addition (\downarrow), rearrangement (\curvearrowright), exchange (∇), and elimination (\uparrow). The next part of the symbol refers to the types of bond which are destroyed

in the reaction. Of the elements which form these bonds, in general two appear in the reaction symbols of addition and rearrangement and one appears in the reaction symbols of exchange and elimination.

The use of the reaction symbols will be made clearer by the following simplifying stipulations. (1) The chemical bond is rigidly classified according to structural formula, with no consideration of the mechanism of the reaction. (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, are therefore not expressed in the reaction symbols.

Examples:

see Volume II, page viii (Interscience Publishers)

2. Additional Reagents.

A further subdivision, not expressed by the reaction symbols, is made on the basis of the additional 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 significant element 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 .

3. The material between the listings of the additional 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 will usually follow according to the "principle of the latest position"; the other entries will be cross-referenced back to it.

Herstellung der H—O-Bindung

Aufnahme

Anlagerung an Sauerstoff

HO ↓ O

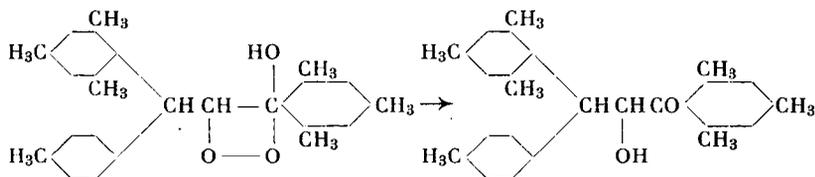
Kaliumjodid

KJ

α -Oxyketone aus Enolperoxyden

←

1.



8 g 1,3-Dimesityl-3-p-tolyl-1-propen-1-ol-peroxyd mit KJ in Eisessig 8 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt → 7 g α -Oxy- β -mesityl- β -p-tolyl-propiomesitylen. (W. B. s. R. C. Fuson und Tzi-Lieh Tan, Am. Soc. 70, 602 (1948).)

Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff

HO ↓ OC

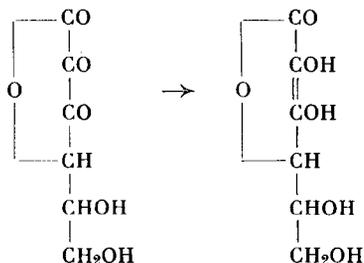
Schwefelwasserstoff

 H_2S

Endiole aus α -Diketonen

COCO → C(OH):C(OH)

2.



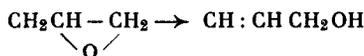
In eine wss. Lsg. von Dehydro-1-ascorbinsäure bei 0—14° 90 Min. H_2S eingeleitet und hierauf 2 Tage in verschlossenem Gefäß stehengelassen → 1-Ascorbinsäure. Roh-A: 90%. (J. Kenyon und N. Munro, Soc. 1948, 158.)

Umlagerung

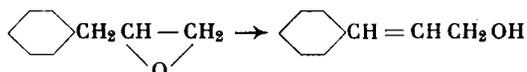
Typus Sauerstoff / Kohlenstoff



Natriumamid

 α, β -Aethylenalkohole
aus Oxidverbindungen

3.



Zu NaNH₂ aus Na und fl. NH₃ 1,2-Epoxy-3-phenylpropan gegeben und nach 20stdg. Rühren unter N₂ Ammoniumchlorid zugesetzt → Zimtalkohol. A: 80%. (L. J. Haynes u. a., Soc. 1947, 1583.)

Austausch

Halogen †



Natrium



Ringöffnung bei O-Heterocyclen



Furanringöffnung s. 3, 2; Pyranringöffnung s. R. Paul u. S. Tschelitcheff, Bl. 1948, 1199.

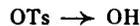
Schwefel †



Natriumamalgam



Detosylierung



4. Bei der Detosylierung von Polyalkoholen mit Na, Hg können unter Abspaltung von p-Toluolsulfonsäure Anhydroverbindungen entstehen. (L. Vargha, T. Puskás und E. Nagy. Am. Soc. 70, 261 (1948).)

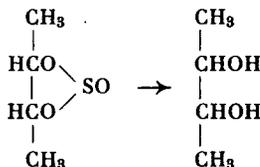
Salzsäure



Verseifung von Schwefligsäureestern



5.



laevo-2,3-Butandiolsulfit in 0,5-n. HCl unter Rühren, Rückfluß und Durchleiten von Luft zur Entfernung des gebildeten SO₂ ca. 4 Stdn.

erhitzt \rightarrow laevo-2,3-Butandiol. A: ca. 95%. (F. M. Robertson und A. C. Neish, Can. J. Research, 25B, 491 (1947).)

Kohlenstoff \downarrow

HO * C

Natronlauge

NaOH

Carbonsäuren aus Carbonsäure-sulfoniumalkyl-estern

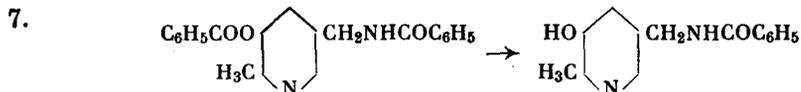
\leftarrow



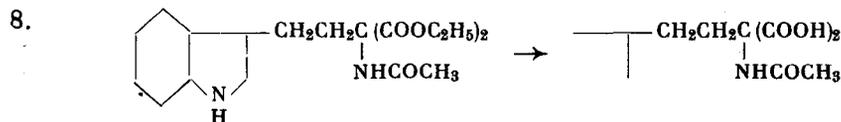
Dimethyl-2-benzoxyäthylsulfoniumjodid mit 10% ig. NaOH 2 Stdn. langsam destilliert \rightarrow Benzoesäure. A: 100%. — Durch diese mit Alkali leicht hydrolysierbaren Ester und Phenoläther könnten Carboxyl- und Phenolhydroxylgruppen geschützt werden. (W. B. s. C. W. Crane und H. N. Rydon, Soc. 1947, 766.)

Selektive Verseifung

\leftarrow



Eine Suspension von 2-Methyl-3-benzoxy-5-benzoylaminomethylpyridin in 0,12-n. NaOH ca. $\frac{1}{2}$ Stde. bis zur Lsg. gekocht \rightarrow 2-Methyl-3-oxy-5-benzoylaminomethylpyridin. A: 81%. (L. A. Perez-Medina, R. P. Mariella und S. M. McElvain, Am. Soc. 69, 2574 (1947).)



α -Acetamido- α -carbäthoxy- γ -(3-indol)-buttersäureäthylester in verd. NaOH 4 Std. unter Rückfluß gekocht \rightarrow α -Acetamido- α -carboxy- γ -(3-indol)-buttersäure. A: 97,5%. (H. R. Snyder u. F. J. Pilgrim, Am. Soc. 70, 1962 (1948).)

Aethylendicarbonsäuren aus Aethylencyancarbonsäureestern unter Wanderung der Kohlenstoff-Doppelbindung

\leftarrow

s. 4, 218

Kalilauge

KOH

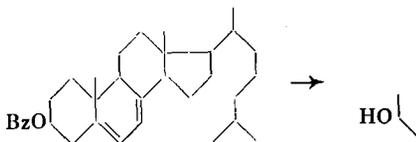
Desacetylierung

OAc → OH

s. 4, 245

Debenzoylierung

9.



Eine Lsg. von 4,0 g 7-Dehydro-cholesteryl-benzoat in möglichst wenig Bzl. in eine sd. Lsg. von KOH in abs. Alk. getropft und den größten Teil abdestilliert → 3,0 g 7-Dehydro-cholesterin. (W. Buser, *Helv. 30*, 1379 (1947).)

Carboxyhydrazone aus Carbalkoxyhydrazonen

COOR → COOH

s. 4, 845

Kaliumalkoholat

KOR

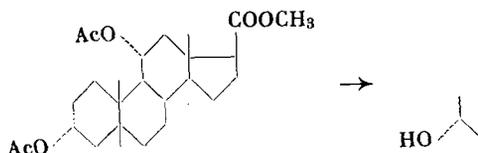
Desacetylierung von Kohlehydraten

OAc → OH

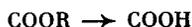
10. Acetylierte Kohlehydrate können vorteilhaft mit K-Methylat oder -Aethylat in einem prim. Alk. desacetyliert werden, da das Kalium anschließend als Perchlorat entfernt werden kann. (B. s. W. A. Bonner und W. L. Koehler, *Am. Soc. 70*, 314 (1948).)

*Kaliumcarbonat*K₂CO₃**Partielle Verseifung von Steroid-3-aoxygruppen**

11.



113 mg 3_α,11_α-Diacetoxy-ätiocholansäure-methylester mit K₂CO₃ in Methanol-Dioxan-W. 22 Stdn. bei 18° stengelassen und unter Nach-
 veresterung mit Diazomethan aufgearbeitet → 60 mg 3_α-Oxy-11_α-
 acetoxy-ätiocholansäure-methylester. (A. Katz, *Helv. 30*, 883 (1947);
 mit methanol. KOH s. L. H. Sarett, *Am. Soc. 71*, 1165 (1949)).

Calciumhydroxyd**Carbonsäuren aus Carbonsäureestern**

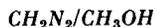
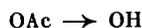
12. Eine Lsg. von Fluoressigsäuremethylester in W. unter Köhlen mit kaltem W. und Röhren allmählich mit $Ca(OH)_2$ bis zur phenolphthalein-alkalischen Reaktion versetzt und das isolierte und getrocknete Ca-Salz mit H_2SO_4 umgesetzt → Fluoressigsäure (Ausg. f. 499). A: 90%. (E. Grysckiewicz-Trochimowski, A. Sporzynski und J. Wnuk, R. 66, 419 (1947).)

Bariumhydroxyd

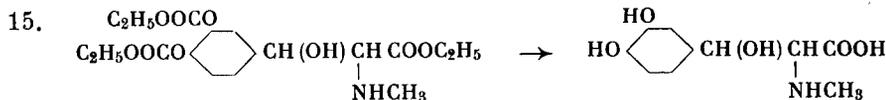
13. 15-Carbomethoxy-14,15-dehydroequilenin-methyläther (Darst. s. 756) mit $Ba(OH)_2$ in Alk.-W. unter N_2 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und hierauf bis zum Ausfallen des Ba-Salzes unter Druckverminderung Alk. abdestilliert → 15-Carboxy-14,15-dehydroequilenin-methyläther. A: 100%. (W. B. s. W. S. Johnson, J. W. Petersen und C. D. Gutsche, Am. Soc. 69, 2942 (1947).)

Aluminiumbromid**Aetherspaltung**

14. Zu einer Lsg. von 2,6-Dimethoxy-4-methylbenzaldehyd in CS_2 schnell unter Röhren $AlBr_3$ in CS_2 gegeben und 1 Stde. weitergerührt → 2,6-Dioxy-4-methylbenzaldehyd (Ausg. f. 719). A: ca. 70%. — Die Verwendung von $AlCl_3$ war unbefriedigend. (R. Adams und J. Mathieu, Am. Soc. 70, 2120 (1948).)

Diazomethan/Methanol**Desacylierung**

s. 4, 417

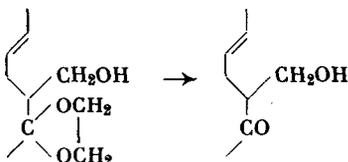
Essigsäure**Verseifung**

β -[3,4-Bis-(carbäthoxyoxy)-phenyl]-N-methylserinäthylester-hydrogenoxalat-monohydrat in verd. Essigsäure unter N_2 und Rückfluß 6 Stdn. gekocht → β -(3,4-Dioxyphenyl)-N-methylserin. A: 65%. — Alkalische Verseifung mit NaOH oder $Ba(OH)_2$ gelang nicht. (C. E. Dalglish und F. G. Mann, Soc. 1947, 658.)

Benzolsulfonsäure

 $C_6H_5SO_3H$ **Spaltung von empfindlichen Acetalen** $C(OR)_2 \rightarrow CO$

16.



3-Oxymethyl-6-methylhepten-5-on-2-äthylenacetal (Darst. siehe 92) in wasserfreiem Aceton mit einer geringen Menge Benzolsulfonsäure 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt \rightarrow 3-Oxymethyl-6-methylhepten-5-on-2. A: 90%. (H. Schinz und G. Schäppi, *Helv.* 30, 1483 (1947).)

Salzsäure

HCl

AetherspaltungROR \rightarrow ROH

17. 3-Methoxy-4-oxypyridin-trihydrat mit 38% ig. HCl im Einschlußrohr 5 Stdn. auf 145° erhitzt \rightarrow 3,4-Dioxypyridin. A: 96%. (A. F. Bickel, *Am. Soc.* 69, 1805 (1947); W. B. s. *Am. Soc.* 69, 1801 (1947).)

Bromwasserstoffsäure

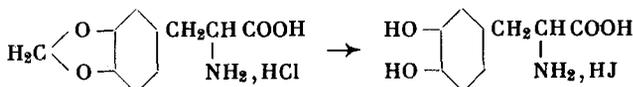
HBr

18. α -Methoxyphenazin (Darst. s. 410) mit 50—55% ig. HBr 5 Stdn. im Oelbad auf 110—120° erhitzt \rightarrow α -Oxyphenazin (Ausg. f. 860). A: 70%. (A. R. Surrey, *Org. Synth.* 26, 86 (1946).)

Jodwasserstoffsäure

HJ

19.



3,4-Methylendioxyphenylalanin-hydrochlorid in HJ (D. 1,49) 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht \rightarrow 3,4-Dioxyphenylalanin-hydrojodid. A: 88%. (R. H. Barry, A. M. Mattocks und W. H. Hartung, *Am. Soc.* 70, 693 (1948).)

Eisen(III)-chlorid

 $FeCl_3$ **α -Oxymethylenketone aus α -Alkoxy-methylenketonen**

s. 4, 775

Palladium-Kohle

Pd-C

Spaltung von Benzyläthern

s. 4, 230

**Spaltung von Benzhydriestern
Ausschaltung der Carboxylgruppe**

COOR → COOH

20.



Der störende Einfluß freier Carboxylgruppen kann durch Veresterung mit Diphenyldiazomethan (s. a. 3, 177) und nachherige katalytische Spaltung des Esters vorübergehend ausgeschaltet werden. Veresterung und Spaltung verlaufen unter geeigneten Bedingungen quantitativ. — B: Phenyllessigsäure-benzhydriester in Alk. mit 5%ig. Pd-Kohle bei Zimmertemp. 20—25 Min. unter H_2 geschüttelt → Phenyllessigsäure. (W. B. s. E. Hardegger, Z. El. Heweihi und F. G. Robinet, Helv. 31, 439 (1948).)

Herstellung der H—N-Bindung

Aufnahme

Anlagerung an Stickstoff und Kohlenstoff

HN ↓ NC

Natronlauge

NaOH

Lactamring-Oeffnung

C

s. 4, 156

Umlagerung

Typus Stickstoff/Stickstoff

HN ↷ NN

Palladium-Kohle

Pd-C

Aromatische Amine aus hydroaromatischen Azinen

←

s. 4, 407

Austausch

Sauerstoff †

HN * O

Natriumamalgam

Na, Hg

Amine aus Oximen

CH: NOH → CH_2NH_2

s. 1, 20; s. a. G. Kubiczek u. a., M. 77, 52 (1947); 79, 72 (1948)

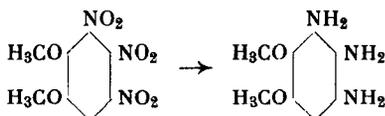
Zinn(II)-chlorid

SnCl₂

Amine aus Nitroverbindungen

NO₂ → NH₂

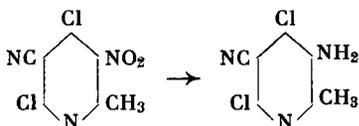
21.



Zu Eisenfeilspänen im Ueberschuß und etwas SnCl₂ in Alk.-konz. HCl bei ca. 40° 3,4,5-Trinitroveratrol gegeben, innerhalb ca. 17 Min. zum Sieden erhitzt, 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und aufgearbeitet, wobei die Oxydation der Base durch Zusatz von Na₂SO₃ verhindert wurde → 3,4,5-Triaminoveratrol. A: 85%. (J. Ehrlich und M. T. Bogert, J. org. Chem. 12, 522 (1947).)

Aminonitrile aus Nitronitrilen

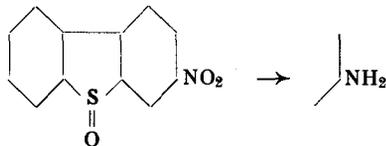
22.



Eine Suspension von 2-Methyl-3-nitro-4,6-dichlor-5-cyanopyridin in Ae. langsam mit einer filtrierten Lsg. von SnCl₂ in konz. HCl versetzt, wobei durch die entwickelte Wärme der Äther abdestilliert, und stehengelassen, bis die Temp. auf 25° gefallen ist → 2-Methyl-3-amino-4,6-dichlor-5-cyanopyridin. A: ca. 100%. Zn und H₂SO₄ entfernt auch das Cl-Atom in 4-Stellung. (L. A. Perez-Medina, R. P. Mariella und S. M. McElvain, Am. Soc. 69, 2574 (1947).)

Aminosulfoxyde aus Nitrosulfoxyden

23.



Zu einer Lsg. von 3-Nitrodibenzothiophen-5-oxid in Essigsäure SnCl₂ in verd. HCl gegeben, 30 Min. auf 40° erwärmt und hierauf 3 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen → 3-Aminodibenzothiophen-5-oxid. A: 91%. — Mit konz. HCl wird auch die Sulfoxydgruppe reduziert. (R. K. Brown, R. G. Christiansen und R. B. Sandin, Am. Soc. 70, 1748 (1948).)