

W. Theilheimer

Synthetic Methods
of Organic Chemistry

XVIII

W. Theilheimer

Synthetic Methods of Organic Chemistry

Yearbook

Synthetische Methoden der Organischen Chemie

Jahrbuch

Vol. 18

Mit deutschem Register-Schlüssel



19

64

BASEL (Switzerland)

S. KARGER

NEW YORK

Preface to Volume 18

Most of the references in this volume concern papers published between 1961 and 1963. The index covers volumes 16-18, the first three of the fourth series. It also contains additional and revised entries to former volumes.

I again wish to acknowledge with gratitude the help and advice I have had from Dr. John T. Plati and Dr. Bernhard Prijs. I also want to thank Dr. William R. Sullivan, Director of Research Services, for his kind cooperation in matters concerning Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J., as headquarters of this enterprise, and Mrs. Carole Majdanski for skilled secretarial help.

Nutley, New Jersey, U.S.A., May 1964.

W. Th.

Vorwort zu Band 18

Die meisten Literaturzitate in diesem Band betreffen Arbeiten aus den Jahren 1961—1963. Das Register umfaßt die Bände 16 bis 18, die ersten drei der vierten Serie, und enthält auch zusätzliche und revidierte Schlagworte zu früheren Bänden.

Nutley, New Jersey, USA, im Mai 1964.

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 554) 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

VI

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 Reaktionszeichen, nach einem weiteren methodischen Kriterium, nämlich den Hilfsstoffen, einzuteilen. Neuartig ist ferner die Registrierung der komplizierten Verbindungen. Auf Sammelbegriffe wie Synthese, Austausch, Heterocyclus 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 554) 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 as follows: 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 ($\downarrow$), rearrangement ($\curvearrowright$), 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 543

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 547.

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 wie folgt: 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

X

gelöst wird, oder ein charakteristisches Element desjenigen Moleküls, 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 543.

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 Tabelle der Reihenfolge der Hilfsstoffe befindet sich auf Seite 547.

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
1964

A novel approach to multi-step syntheses, especially the synthesis of peptides, is the use of solid substrates ¹. Thus, the peptide chain is kept bound to resin particles throughout the entire synthesis while after each step by-products, excess reagents, and soluble catalysts can be easily removed by filtration and washing. This procedure may well be adaptable to automated equipment. For the protection of amino groups during peptide synthesis, 2-p-tolylsulfonylthoxycarbonyl and its p-tolylthio analog have been recommended ².

A new vitamin A synthesis has been described featuring an efficient dehydration step without double bond migration ³. Olefins can be obtained from glycols with complete control of the position as well as the stereochemistry of the double bond. Together with *trans*-hydroxylations this reaction constitutes a general and unambiguous method for the interconversion of *cis*- and *trans*-olefins ⁴. Monoperoxysuccinic acid has recently been recommended for the conversion of olefins into *trans*-glycols ⁵. Also a convenient preparation of methyl ketones from terminal olefins has been reported ⁶.

Hydrogenation in alcoholic acid converts ketones into ethers ⁷. Good yields of aldehydes from esters as well as hydroxyaldehydes from lactones can be obtained by reduction with NaAlH₄ at low temp. ⁸. The preparation of aldehydes under mild conditions by cleavage of p-dimethylaminophenylcarbinols with diazotized sul-

¹ R. B. Merrifield, Am. Soc. 85, 2149 (1963); 86, 304 (1964); R. L. Letsinger and M. J. Kornet, Am. Soc. 85, 3045 (1963).

² Synth. Meth. 18, 37; s. a. Soc. 1964, 258.

³ K. Eiter and E. Truscheit, Medizin & Chemie, Bayer, Leverkusen, 7, 719 (1963).

⁴ E. J. Corey and R. A. E. Winter, Am. Soc. 85, 2677 (1963).

⁵ R. Lombard and G. Schroeder, Bl. 1963, 2800.

⁶ W. H. Clement and C. M. Selwitz, J. Org. Chem. 29, 241 (1964).

⁷ M. Verzele, M. Acke, and M. Anteunis, Soc. 1963, 5598.

⁸ L. I. Zakharkin et al., Tetrah. Let. 1963, 2087.

fanilic acid has been extended to ketones⁹. Reductive alkylation of quinones can be easily achieved with boranes¹⁰.

A new variation of the ozone cleavage is performed in the presence of tetracyanoethylene¹¹. With dimethyl sulfoxide, prim. alcohols can be differentially oxidized to aldehydes¹². The dimethyl sulfoxide-potassium *tert*-butoxide system has been recommended for Wittig syntheses¹³. In the same system, equatorial mesylates can be efficiently hydrolyzed without inversion. Under these conditions, tosylates give predominantly olefins¹⁴. Favorable conditions for acidic hydrolysis of esters, with methanesulfonic acid as catalyst, have been established¹⁵.

NaH has been recommended for the benzylation of carbohydrates¹⁶. Direct esterification of phenols occurs quite readily if the resulting water is removed by means of a Dean-Stark trap¹⁷.

A simple preparation of ketenimines from amides¹⁸ and a convenient synthesis of azoxy compounds, including aromatic-aliphatic ones¹⁹, have been published.

Two groups of investigators have found independently that acetals of dimethylformamide are excellent reagents for the preparation of esters and phenolethers under mild conditions²⁰. 2,4-Disubst. *s*-triazines and trisubst. formamidines have been prepared with dimethylformamide diethyl acetal in particular²¹. There are other synthetically interesting derivatives of *N,N*-disubst. amides, e.g. their chlorides. They give a variety of valuable products, including heterocyclics, in a simple manner²². The most frequently used of these amide chlorides is dimethylchloroformiminium chloride, which has already been mentioned in last year's Trends²³.

A simple method of O- and S-carbamylation has been reported.

⁹ Synth. Meth. 16, 886; J. Chem. Eng. Data 9, 108 (1964).

¹⁰ M. F. Hawthorne and M. Reintjes, Am. Soc. 86, 951 (1964).

¹¹ Synth. Meth. 18, 295.

¹² K. E. Pfitzner and J. G. Moffatt, Am. Soc. 85, 3027, 3028 (1963); V. J. Traynelis and W. L. Hergenrother, Am. Soc. 86, 298 (1964).

¹³ D. B. Denney and J. Song, J. Org. Chem. 29, 495 (1964).

¹⁴ F. C. Chang, Tetrah. Let. 1964, 305.

¹⁵ B. Loev, Chem. & Ind. 1964, 193.

¹⁶ M. E. Tate and C. T. Bishop, Can. J. Chem. 41, 1801 (1963).

¹⁷ R. D. Offenbauer, J. Chem. Educ. 41, 39 (1964).

¹⁸ C. L. Stevens and G. H. Singhal, J. Org. Chem. 29, 34 (1964).

¹⁹ T. E. Stevens, J. Org. Chem. 29, 311 (1964).

²⁰ Synth. Meth. 18, 222; H. Büchi, K. Steen, and A. Eschenmoser, Ang. Ch. 75, 1176 (1963).

²¹ H. Brederick, F. Effenberger, and A. Hofmann, B. 97, 61 (1964).

²² H. Eilingsfeld, M. Seefelder, and H. Weidinger, B. 96, 2671 (1963).

²³ see Synth. Meth. 18, 599.

It is particularly useful for the preparation of carbamates of tert. alcohols hitherto difficult to make²⁴. Another method for the preparation of pure carbamates makes use of N-carbonylsulfamic chloride²⁵. N-Carbonylsulfamic halides in general are versatile starting materials for various syntheses, making also available β -lactams with unsubst. NH-groups²⁶.

Ureas and thioureas can be obtained in high yield with silicon isocyanate and isothiocyanate respectively²⁷, thus providing another example of the growing application of silicon derivatives in organic chemistry. Trimethylsilyl derivatives have recently been used in acetylene chemistry²⁸, for the preparation of p-vinylphenol²⁹, and glycosyl-N-heterocyclics³⁰, to which the nucleosides belong.

Bicyclo[2.2.2]octanes can be obtained by a simple method³¹. The synthesis of the griseofulvin system has been accomplished in essentially one operation by a double Michael addition to an ethynyl vinyl ketone³². The sesquiterpenes longifolene³³ with its highly intricate skeleton, and caryophyllene³⁴ have yielded to ingenious synthetic endeavors. Cyclobutene ring closures by photoisomerization of conjugated dienes are used for the construction of various isocyclic and heterocyclic systems³⁵.

A one-step coumarin synthesis with trifluoroacetic acid as catalyst has recently been applied to the preparation of naphtho-[1,2-b]pyran-2-ones³⁶.

Mannich bases and reactions have found new applications. Preparation of Mannich bases from ar. amines by transamination³⁷, transquaternization of quaternized Mannich bases³⁸, reactions

²⁴ B. Loev and M. F. Kormendy, *J. Org. Chem.* 28, 3421 (1963).

²⁵ *Synth. Meth.* 18, 175.

²⁶ *Synth. Meth.* 18, 756.

²⁷ *Synth. Meth.* 15, 394; s. a. *Can. J. Chem.* 41, 2123 (1963).

²⁸ L. Birkofer, A. Ritter, and H. Uhlenbrauck, *B.* 96, 3280 (1963).

²⁹ F. Wolf and M. Hoffmann, *Z. Chem.* 4 (1), 30 (1964).

³⁰ H. Bräuniger and A. Koine, *Arch. Pharm.* 296, 665, 668 (1963).

³¹ K. Morita and Z. Suzuki, *Tetrah. Let.* 1964, 263.

³² G. Stork and M. Tomasz, *Am. Soc.* 86, 471 (1964).

³³ E. J. Corey et al., *Am. Soc.* 86, 478 (1964).

³⁴ E. J. Corey, R. B. Mitra, and H. Uda, *Am. Soc.* 86, 485 (1964).

³⁵ *Synth. Meth.* 17, 801; K. J. Crowley, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 334; L. A. Paquette, *Tetrah. Let.* 1963, 2027; *Am. Soc.* 86, 500 (1964); O. L. Chapman and E. D. Hoganson, *Am. Soc.* 86, 498.

³⁶ *Synth. Meth.* 18, 836; *J. Org. Chem.* 29, 502 (1964).

³⁷ *Synth. Meth.* 18, 482; *J. Org. Chem.* 29, 410 (1964).

³⁸ *Synth. Meth.* 18, 847.

with Mannich bases suspended in water ³⁹, the synthesis of N,N-dialkyl- α -aminoacids with glyoxylic acid ⁴⁰, the preparation of difficultly available divinyl ketones ⁴¹, and a convenient 4-piperidone ring synthesis by Mannich reaction ⁴² have been reported.

Tetrahydropyridine derivatives can be obtained by diene synthesis with N-sulfonylimines ⁴³. A facile substitution of quinolines in the 2-position starting with the respective N-oxides ⁴⁴ and a new efficient synthesis of acridones from 2-amino-2'-fluorobenzophenones ⁴⁵ have been reported. 2-Oxazolidones can be easily obtained from oxido compounds and urethans ⁴⁶.

A particularly facile ring opening by thermal isomerization has been discovered in the alkaloid field ⁴⁷.

Homogeneous hydrogenation with a cobalt complex has been used for the reductive amination of α -keto acids ⁴⁸ and for a highly selective conversion of sorbic to 2-hexenoic acid ⁴⁹. This degree of selectivity has not been reported for heterogeneous catalytic hydrogenation. A nickel catalyst prepared from nickel 2-ethylhexanoate and triethylaluminum is very effective for the hydrogenation of aromatics ⁵⁰. Also hydrogenations with soluble Ziegler-type catalysts prepared from acetylacetonates and triisobutylaluminum have been described ⁵¹.

Peroxytrifluoroacetic acid-boron fluoride is a potent oxidant under mild conditions ⁵². Regarding Lewis acids, the weak BiCl_3 has been cited ⁵³ as well as SbCl_5 , which has made phosphate-acidium salts easily accessible ⁵⁴. Bifunctional catalysts, such as amino acids ⁵⁵ and azoles ⁵⁶ have been used with advantage.

³⁹ *Synth. Meth.* **18**, 846.

⁴⁰ E. Biekert and T. Funck, *B.* **97**, 363 (1964).

⁴¹ G. S. Mironov, M. I. Farberov, and I. M. Orlova, *Zh.* **33**, 1512 (1963); *C. A.* **60**, 5324h.

⁴² B. Shimizu, A. Ogiso, and I. Iwai, *Chem. Pharm. Bull.* **11**, 333 (1963).

⁴³ G. Kresze and R. Albrecht, *B.* **97**, 490 (1964).

⁴⁴ *Synth. Meth.* **18**, 833.

⁴⁵ R. I. Fryer, J. Earley, and L. H. Sternbach, *Soc.* **1963**, 4979.

⁴⁶ Y. Iwakura and S. Izawa, *J. Org. Chem.* **29**, 379 (1964).

⁴⁷ *Synth. Meth.* **18**, 796.

⁴⁸ M. Murakami and J.-W. Kang, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 763 (1963).

⁴⁹ A. F. Mabrouk, H. J. Dutton, and J. C. Cowan, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **41**, 153 (1964).

⁵⁰ S. J. Lapporte and W. R. Schuett, *J. Org. Chem.* **28**, 1947 (1963).

⁵¹ M. F. Sloan, A. S. Matlack, and D. S. Breslow, *Am. Soc.* **85**, 4014 (1963).

⁵² C. A. Buehler and H. Hart, *Am. Soc.* **85**, 2177 (1963).

⁵³ K. Saotome and T. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 1264 (1963).

⁵⁴ *Synth. Meth.* **18**, 666.

⁵⁵ *Synth. Meth.* **18**, 923; J. B. Bastus, *Tetrah. Let.* **1963**, 955.

Attention is directed to so-called lethargic reactions, which can not be forced by raising the temperature. In these cases, prolonged reaction times may bring about the desired conversion⁵⁷.

The following references in Vol. 17 under Trends have been entered in this volume⁵⁸.

2/186; 8/106; 12/256; 13/193; 15/301; 16/801; 17/128; 18/500; 19/504; 20/205; 22/246; 23/904; 24/400; 26/394; 27/175; 29/282; 30/40, 467; 31/41; 32/255; 33/39; 36/68; 37/997; 38/826; 41/878; 45/911; 46/956; 47/966; 48/572; 50/207; 51/559; 52/838; 53/748; 54/677; 55/758; 58/391; 66/995; 68/281.

⁵⁶ Synth. Meth. 18, 440.

⁵⁷ D. E. Pearson and O. D. Keaton, J. Org. Chem. 28, 1557 (1963).

⁵⁸ The first figure refers to the footnote in Trends, Vol. 17, the second figure to the entry number in this volume.

Contents

	Page
Preface to Volume 18	IV
From the Prefaces to the Preceding Volumes	IV
Method of Classification	VIII
Trends in Synth. Organic Chemistry, 1964	XI
Reactions	1-431
Subject Index	432-537
Abbreviations	541
Symbols	542
Journal Abbreviations	542
Systematic Survey	543
Reagents	547
Index of Supplementary References	554

Inhalt

	Seite
Vorwort zu Band 18	IV
Aus den Vorworten zu den vorhergehenden Bänden	VI
Systematik	IX
Entwicklungslinien der syn- thetischen organischen Chemie, 1964	XI
Reaktionen	1-431
Alphabetisches Register	432-537
Deutscher Schlüssel zum Register	538
Abkürzungen	541
Zeichen	542
Zeitschriften-Abkürzungen	542
Systematische Übersicht	543
Hilfsstoffe	547
Tabelle der Ergänzungszitate	554

Formation of H—O Bond

Uptake

Addition to Oxygen and Carbon

HO ↓ OC

Sodium hydroxide

NaOH

Cyclonucleoside ring opening

C

s. 18, 8

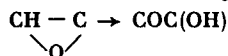
*Zinc chloride*ZnCl₂**Partially acetylated aldonic acids
from aldonic acid lactones**

s. 18, 227

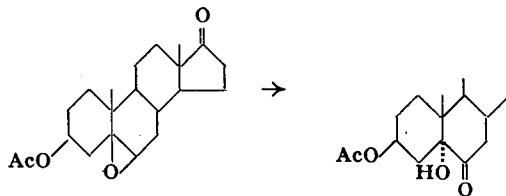
*Stannous chloride*SnCl₂**Quinols from quinones**

←

s. 7, 1; s. a. A. J. Fatiadi and W. F. Sager, Org. Synth. 42, 66 (1962)

*Chromium trioxide*CrO₃**α-Hydroxyketones from oxido compounds**

1.



3β-Acetoxy-5,6-oxidoandrostan-17-one (mixture of α- and β-epoxides) dissolved in hot *ethyl methyl ketone*, cooled to room temp., the resulting crystal sludge stirred and treated all at once with aq. 75%-chromium trioxide, stirred 10 min., more chromium trioxide soln. added, and the product isolated after an additional 10 min. → 3β-acetoxy-5α-hydroxyandrostan-6,17-dione. Y: 89%. F. e. in acetone-water s. L. Knof, A. 657, 171 (1962).

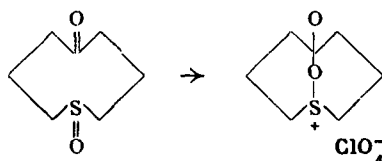
Perchloric acid

HClO₄

Transannular ring closure
of ketosulfoxides to S,O-heterocycles

○

2.



70%-Perchloric acid added dropwise to an ethereal soln. of 1-thiacyclooctan-5-one 1-oxide until precipitation is complete $\rightarrow$ 5-hydroxy-9-oxa-1-thioniabicyclo-[3.3.1]nonane perchlorate. Y: 93%. N. J. Leonard and C. R. Johnson, Am. Soc. 84, 3701 (1962).

Rhodium-carbon

Rh-C

Reductive opening of O-heterocycles

C

s. 18, 307

Rearrangement

Hydrogen/Carbon Type

HO $\downarrow$ HC

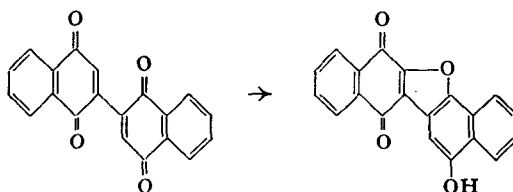
Irradiation

⦿

Hydroxybenzofuran ring from quinones

○

3.



A highly dil. soln. of 2,2'-binaphthyl-1,4:1',4'-diquinone in methanol irradiated several hrs. with a 500 W lamp $\rightarrow$ 5-hydroxydinaphtho[1,2-b:2',3'-d]furan-7,12-quinone. Y: 90-100%. D. Schulte-Frohlinde and V. Werner, B. 94, 2726 (1961).

Oxygen/Carbon Type

HO $\downarrow$ OC

Sodium

Na

Ethylenecarboxylic acids from lactones

C

4.



15.6 g. 2,3,5-trimethyl- Δ^2 -hexenolide(1.5) refluxed with Na-powder in abs. ether until H₂-evolution ceases $\rightarrow$ 5-10 g. Δ^2 -cis-2,3,5-trimethyl-2,4-hexadienic acid. F. Korte and D. Scharf, B. 95, 443 (1962).