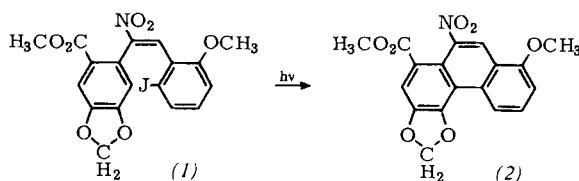
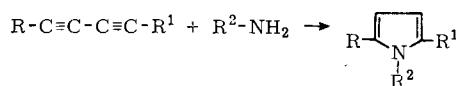


Eine photochemische Synthese von Phenanthren-Derivaten durch Photocyclisierung substituierter 2-Jod-cis-stilbene, ähnlich der von Kharasch gefundenen Photolyse aromatischer Jodverbindungen, beschreiben S. M. Kupchan und H. C. Wormser.



Die Photolyse von 2-Jod-cis-stilben in Cyclohexan mit UV-Licht bei Raumtemperatur beispielsweise gibt unter intramolekularer Reaktion Phenanthren (90-proz. Ausb.). 2'-Jod-cis-stilben- α -carbonsäuremethylester liefert Phenanthren-9-carbonsäuremethylester (71%); 2'-Jod- α -nitro-cis-stilben \rightarrow 9-Nitrophenantren (40%). Aus 2'-Jod-2-methoxycarbonyl-6'-methoxy-4.5-methylenedioxy- α -nitro-cis-stilben (1) entsteht Aristolochiasäure-methylester (2) (54%), dessen Verseifung zu der bereits bekannten Säure führt. / Tetrahedron Letters 1965, 359 / -Ma. [Rd 247]

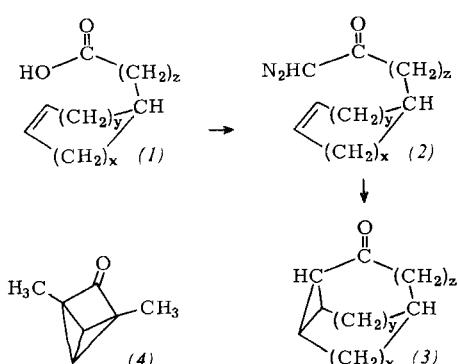
Eine neue Pyrrolsynthese aus Butadiin und dessen Derivaten beschreiben K. E. Schulte, J. Reisch und H. Walker. Pyrrol, 1.2-, 2.5- und 1.2.5-substituierte Pyrrole sind aus Butadiin sowie mono- und disubstituierten Butadiinen durch Reaktion mit NH₃ bzw. primären aliphatischen und aromatischen Aminen (Chinolinderivate als Nebenprodukte) in Gegenwart katalytischer CuCl-Mengen bei 140–160 °C herstellbar. Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in Alkoholen,



R	R ¹	R ²	Fp [°C] (Kp [°C])	Ausb. [%]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	143	73
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₄ H ₉	113	76
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	p-Cl-C ₆ H ₄	217–218	85
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	253	70
CH ₃	CH ₃	CH ₃	(176–178)	40

Dioxan oder Dimethylformamid durchgeführt werden. Anstelle des Butadiins lässt sich auch das stabileres 1-Methoxybut-1-en-3-in verwenden. / Chem. Ber. 98, 99 (1965) / -Ma. [Rd 259]

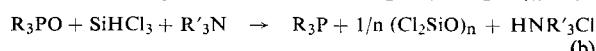
Tricyclische Ketone (3) synthetisierten W. v. E. Doering, E. T. Fossel und R. L. Kaye durch Cu-katalysierte Cyclisierung cycloolefinischer Diazoketone (2). Die Verbindungen (2a) bis (2f) erhält man leicht aus den Carbonsäuren (1) über die



Verbindung	X	Y	Z	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr] (Fp [°C])
(3a)	4	0	1	36	82/0,1
(3b)	2	2	0	47	(126–128)
(3c)	2	2	1	47	(100–102)
(3d)	3	0	1	39	107–111/8,5
(3e)	2	1	0	31	
(3f)	1	1	0	65	75–77/15
(4)				ca. 1	(57–58)

Säurechloride mit Diazomethan. Diese Diazoketone spalten beim Erwärmen in inerten Lösungsmitteln wie n-Hexan oder Tetrahydrofuran in Gegenwart von Cu-Pulver oder wasserfreien Cu-Salzen Stickstoff ab. Die intramolekulare Cycloaddition der Cu-stabilisierten Ketocarben-Zwischenstufe an die olefinische Doppelbindung führt zu den Ketonen (3a) bis (3f). (Photochemisch gelang diese Reaktion nicht). Nach dieser variationsfähigen Methode konnte auch das wegen seiner beträchtlichen Ringspannung interessante 2,4-Dimethyl-tricyclo[1.1.1.0^{2,4}]pentan-5-on (4) dargestellt werden [1]. / Tetrahedron 21, 25 (1965) / -Bi. [Rd 276]

Über die Reduktion tertiärer Phosphinoxyde mit Trichlorsilan zu tertiären Phosphinen berichten H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte. Zur Reduktion eignen sich nicht nur, wie früher gefunden, organische Silane, sondern auch Trichlorsilan. Die Reaktionen (a) oder (b) werden im Autoklaven oder einfacher in Benzol (oder Toluol) vorgenommen; es lassen sich aromatische und aliphatische tertiäre Phosphinoxyde reduzieren. Die gebildeten Siloxane löst man durch Kochen mit 20–30-proz. NaOH und isoliert die tertiären Phosphine aus der organischen Phase.



Beispiele: (C₆H₅)₃PO \rightarrow (C₆H₅)₃P [Fp = 80 °C; Ausb. 98%, ohne Amin; 85% Ausb. mit Triäthylamin]; (p-CH₃O-C₆H₄)₃PO \rightarrow (p-CH₃O-C₆H₄)₃P [Fp = 135 °C; Ausb. 65%]; (n-C₄H₉)₃PO \rightarrow n-C₄H₉)₃P [Kp = 111 °C/14 Torr; Ausb. 92,5%]. / Chem. Ber. 98, 170 (1965) / -Ma. [Rd 256]

Eine Komplexverbindung der Koordinationszahl 7 mit Wolfram-Quecksilber-Bindungen fanden M. C. Ganorkar und M. H. B. Stiddard. HgCl₂ und W(CO)₄(bipy) reagieren in Aceton bei Raumtemperatur unter CO-Abgabe [bipy = 2,2'-bipyridyl]. Nach Verdünnen mit Pentan fiel kristallines, orangefarbenes W(CO)₃(bipy)(HgCl)₂ aus. Die diamagnetische Verbindung löst sich monomer in Dichlormethan und ist daraus umkristallisierbar; eine Lösung in Nitrobenzol zeigte keine Leitfähigkeit. Das IR-Spektrum (gemessen in CHCl₃) hat im Bereich der C=O-Streckschwingung Banden bei 2000; 1924 und 1887 cm⁻¹; es ähnelt damit sehr dem Spektrum des W(CO)₃(bipy)₂ mit siebenfach koordiniertem Wolfram(II). Die beobachtete Verschiebung der Banden zu niedrigeren Frequenzen entspricht der geringeren Elektronegativität der HgCl-Gruppen. / Chem. Commun. 1965, 22 / -Gn. [Rd 272]

Eine Aciditätsfunktion H₋ im alkalischen Gebiet stellten E. C. Steiner und J. M. Gilbert für Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel auf.

$$H_{-} = pK_{IH} + \log([I^{-}]/[IH])$$

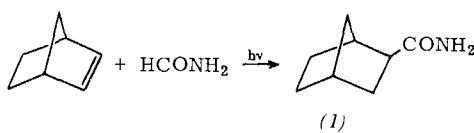
Das basische Medium bestand z.B. aus CH₃SOCH₃/CH₃SOCH₂⁺K⁽⁺⁾ (z.T. mit Wasser oder Methylalkohol bis zu

[1] W. v. E. Doering u. M. Pomerantz, Tetrahedron Letters 1964, 961.

einer Molarität von 0,4). Das Gleichgewicht Indikatorsäure IH^- -anion I^- wurde spektrophotometrisch bestimmt. Die Basizität des Mediums ist durch $\text{H}_- \equiv -\log (\alpha_{\text{H}}^+ \gamma_{\text{I}}^- / \gamma_{\text{IH}})$ definiert.

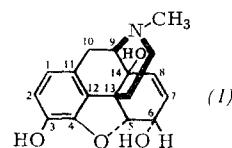
Die H_- -Funktion bedeutet eine Erweiterung der Hammettschen Säurefunktion auf alkalische, d.h. deprotonierende Lösungen. Bei bekanntem pK_{IH} kann man den Wert der H_- -Funktion oder aus diesem die Acidität eines neuen Indikators bestimmen. Durch Senkung des H_2O - oder CH_3OH -Gehalts kann man schrittweise zu den bisher unbekannten Aciditätskonstanten immer weniger sauren Indikatoren vordringen. Die H_- -Skala wurde auf 12 pK-Einheiten ausgedehnt und ist durch die sauersten verwendeten Indikatoren an die konventionelle pH-Skala angeschlossen. Für C-H-Säuren wie Inden ($\text{pK} = 18,2$), Fluoren ($20,5$) und Triphenylmethan ($27,2$) in $(\text{CH}_3)_2\text{SO}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OK}$ -Pufferlösung konnten erstmals exakte pK-Werte angegeben werden. / J. Amer. chem. Soc. 87, 382 (1965) / -Eb. [Rd 274]

Eine stereospezifische Photoaddition von Formamid an Norbornen beobachteten D. Elad und J. Rokach. Beim Bestrahen (≈ 1 Std.) eines Gemisches von Norbornen, Formamid, tert. Butanol und Aceton mit einer Hochdruck-Hg-Dampflampe



entstand in 87-proz. Ausbeute Norbornan-2-exo-carboxamid (1) ($\text{Fp} = 181-183^\circ\text{C}$); das endo-Isomere ließ sich nicht nachweisen. In einer Nebenreaktion bildete sich 2-exo-Acetonyl-norboran. Ferner entstanden durch Reaktion von 2 Mol Norbornen mit 1 Mol Formamid 2:1-Telomere. Auch im Sonnenlicht sowie durch längere UV-Bestrahlung des acetonfreien Gemisches bildete sich (1). / J. chem. Soc. (London) 1965, 800 / -Ma. [Rd 246]

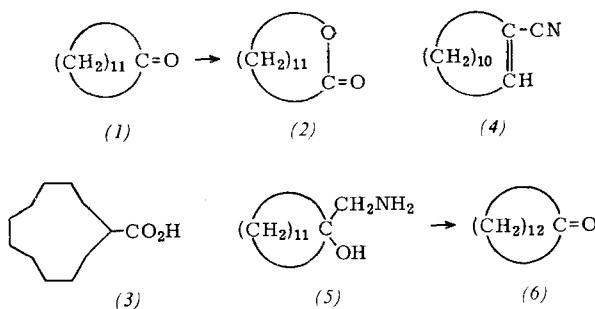
14-Hydroxymorphin und 14-Hydroxy-7.8-dihydromorphin, neue Verbindungen mit analgetischer Wirkung, hat U. Weiss synthetisiert. 14-Hydroxymorphin (1) wurde durch NaBH_4 -Reduktion der 6-Ketoverbindung synthetisiert; die Struktur wurde durch Methylierung mit Diazomethan zum bekannten



14-Hydroxycodein bewiesen. Entsprechend wurde 14-Hydroxy-7.8-dihydromorphin (2) ($\text{Fp} = 249-250^\circ\text{C}$) aus 14-Hydroxy-7.8-dihydromorphinon erhalten. Während die analgetische Wirkung von (1) bei gewöhnlicher Wirkdauer ($\approx 2,8$ Std.) im Vergleich zu Morphin etwas abgeschwächt ist, besitzt (2) doppelte Wirksamkeit ($\text{ED}_{50}=1,1 \text{ mg/kg Maus}$) bei verlängerter Wirkdauer (4 Std.). / J. med. Chemistry 8, 123 (1965) / -De. [Rd 245]

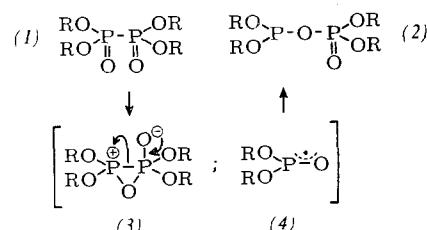
Über die Chemie des Cyclododecanons (1) berichten K. Kosswig, W. Stumpf, W. Kirchhoff, W. Dittmann und W. Franke. Oxydation von (1) mit Peressigsäure in konz. H_2SO_4 bei 10°C liefert Dodecanolid (2), $\text{Kp} = 130^\circ\text{C}/10-11$ Torr, Ausbeute 50%; Nebenprodukt 1.12-Dodecanisäure. H_2O_2 unter Zusatz von 1-2% SeO_2 führt (1) in tert. Butanol in Cycloundecancarbonsäure (3), $\text{Kp} = 126-128^\circ\text{C}$, Ausbeute 32%, über. Das in ausgezeichneter Ausbeute erhältliche 1-Hydroxy-cyclododecancarbonitril (7) gibt mit SOCl_2 in siedendem Benzol 1-Cyan-1-cyclododecen (4), $\text{Kp} = 112-118^\circ\text{C}$, Ausbeute 91%, das sich in das Carbonsäureamid, $\text{Fp} = 84-89^\circ\text{C}$,

und die Säure, $\text{Fp} = 120-121^\circ\text{C}$, überführen lässt. Die Hydrierung von (7) an sauren Katalysatoren gibt 1-Aminomethyl-1-cyclododecanol (5), $\text{Fp} = 126,6-127,7^\circ\text{C}$, 50% Ausbeute, dessen Umlagerung mit HNO_2 zum Cyclotridecanon (6) in



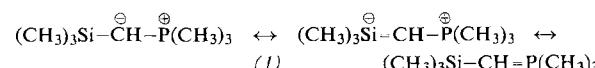
56% Ausbeute führt. / Liebigs Ann. Chem. 681, 28, 30, 32 (1965) / -Ma. [Rd 250]

Die thermische Isomerisierung einer P(V)- zu einer P(III)-Verbindung beobachteten erstmals J. Michalski, W. Stec und A. Zwierzak. Werden Tetraalkylhypophosphate (1) 3 bis 4 Std. auf 190 bis 200°C erhitzt, dann entstehen erhebliche Mengen (bis 60%) Tetraalkylester gemischter Anhydride der Phosphorsäure und phosphorigen Säure (2). Die Isomerisierung



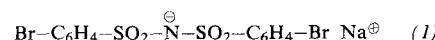
verläuft wahrscheinlich über eine dipolare cyclische Phosphonium-Struktur (3) oder ein freies Radikal (4). / Chem. and Ind. 1965, 347 / -Ma. [Rd 251]

Eine Ylid-Synthese durch Pyrolyse beschreibt N. E. Miller. Während Ylide normalerweise durch Reaktion von Onium-Salzen mit starken Basen hergestellt werden, wird Trimethylphosphonium-trimethylsilylmethylenid (1) ($\text{Kp} = 70-75^\circ\text{C}/14$ Torr) durch Erhitzen von Trimethylsilylmethyl-trimethylphosphonium-chlorid auf 180°C im Vakuum erhalten, wobei



(1) abdestilliert und Tetramethylphosphonium-chlorid zurückbleibt; ferner entsteht das flüchtige Trimethylsilylchlorid. / J. Amer. chem. Soc. 87, 390 (1965) / -Ma. [Rd 249]

Natrium-bis(4-bromphenylsulfonyl)-amid zur Identifizierung organischer Basen verwendeten E. A. Julian und E. M. Plein. Sie erhielten das Amid (1) durch Umsetzung von 2 Mol p-Brombenzolsulfonylchlorid mit NaOH und NH_4Cl .



Die Verbindung (1), $\text{Fp} = 232-234^\circ\text{C}$, reagiert mit Salzen primärer, sekundärer und tertiärer Amine in Äthanol/Wasser (1:1) zu kristallinen Ammoniumsalzen des Sulfonylamids, welche aus Methanol/n-Amylacetat (1:1) umkristallisiert werden können. Diese Ammoniumsalze haben scharfe Schmelzpunkte, z.B. die Salze der Antihistamine Cyclizin (165°C), Diphenylpyralin (147°C), Meclizin (189°C). / J. pharmac. Sci. 54, 147 (1965) / -De. [Rd 293]