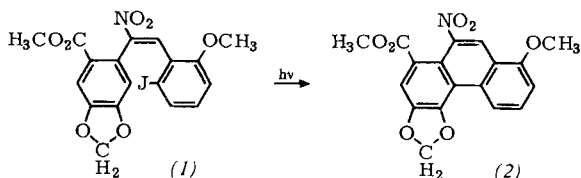
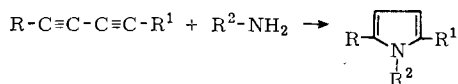


Eine photochemische Synthese von Phenanthren-Derivaten durch Photocyclisierung substituierter 2-Jod-cis-stilbene, ähnlich der von *Kharasch* gefundenen Photolyse aromatischer Jodverbindungen, beschreiben *S. M. Kupchan* und *H. C. Wormser*.



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-Nitrophenanthren (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]

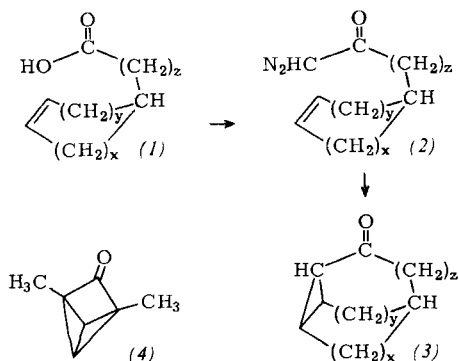
Eine neue Pyrrolsynthese aus Butadiin und dessen Derivaten beschreiben *K. E. Schulte*, *J. Reisch* und *H. Walker*. Pyrrol, 1,2-, 2,5- und 1,2,5-substituierte Pyrrole sind aus Butadiin sowie mono- und disubstituierten Butadiinen durch Reaktion mit NH_3 bzw. primären aliphatischen und aromatischen Aminen (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 stabilere 1-Methoxybut-1-en-3-in verwenden. / *Chem. Ber.* 98, 99 (1965) / -Ma. [Rd 259]

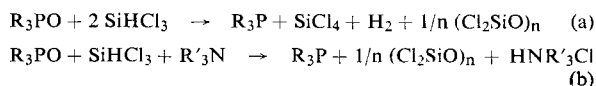
Tricyclische Ketone (3) synthetisierten *W. v. E. Doering*, *E. T. Fossel* und *R. L. Kaye* durch Cu-katalysierte Cyclisierung cycloolefinischer Diazoketone (2). Die Verbindungen (2a) bis (2f) erhält man leicht aus den Carbonsäuren (1) über die



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 Ketocarbon-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}]penta-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: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ [Fp = 80 °C; Ausb. 98 %, ohne Amin; 85 % Ausb. mit Triäthylamin]; $(\text{p}-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO} \rightarrow (\text{p}-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ [Fp = 135 °C; Ausb. 65 %]; $(\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO} \rightarrow \text{n}-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$ [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*. HgCl_2 und $\text{W}(\text{CO})_4(\text{bipy})$ reagieren in Aceton bei Raumtemperatur unter CO-Abgabe [bipy = 2,2'-bipyridyl]. Nach Verdünnen mit Pentan fiel kristallines, oranges $\text{W}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{HgCl})_2$ 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 CHCl_3) hat im Bereich der C–O-Streckschwingung Banden bei 2000; 1924 und 1887 cm^{-1} ; es ähnelt damit sehr dem Spektrum des $\text{W}(\text{CO})_3^-(\text{bipy})_2$ 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 Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel auf.

$$H_- = \text{p}K_{\text{TH}} + \log\left(\frac{[\text{I}^-]}{[\text{IH}]}\right)$$

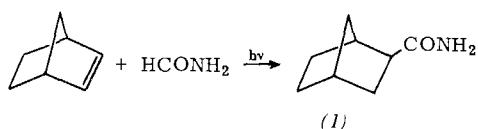
Das basische Medium bestand z.B. aus $\text{CH}_3\text{SOCH}_3/\text{CH}_3\text{SOCH}_2^-\text{K}^+$ (z. T. mit Wasser oder Methylalkohol bis zu

[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 $\text{H}_- \equiv -\log(a_{\text{H}^+}^+/\gamma_{\text{IH}})$ definiert.

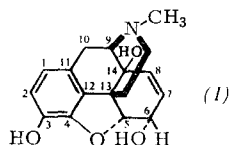
Die H_- -Funktion bedeutet eine Erweiterung der Hammettschen Säurefunktion auf alkalische, d.h. deprotonierende Lösungen. Bei bekanntem pK_{IH} kann man den Wert der H_- -Funktion oder aus diesem die Acidität eines neuen Indikators bestimmen. Durch Senkung des H_2O - oder CH_3OH -Gehalts kann man schrittweise zu den bisher unbekannten Aciditätskonstanten immer weniger saurer 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 Bestrahlen (≈ 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) (Fp 181–183 °C); das endo-Isomere ließ sich nicht nachweisen. In einer Nebenreaktion bildete sich 2-exo-Acetonil-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]

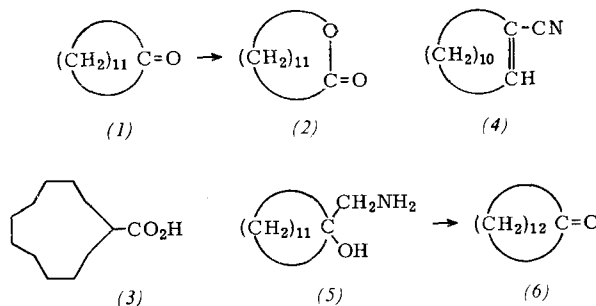
14-Hydroxymorphin und 14-Hydroxy-7,8-dihydromorphin, neue Verbindungen mit analgetischer Wirkung, hat U. Weiss synthetisiert. 14-Hydroxymorphin (1) wurde durch NaBH_4 -Reduktion der 6-Ketoverbindung synthetisiert; die Struktur wurde durch Methylierung mit Diazomethan zum bekannten



14-Hydroxycodein bewiesen. Entsprechend wurde 14-Hydroxy-7,8-dihydromorphin (2) (Fp=249–250 °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 ($\text{ED}_{50}=1,1$ mg/kg Maus) bei verlängerter Wirkdauer (4 Std.). / J. med. Chemistry 8, 123 (1965) / -De. [Rd 245]

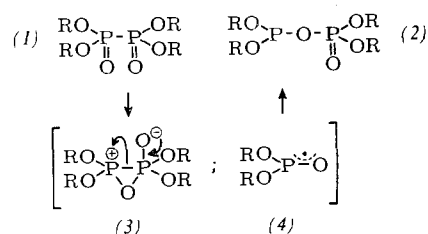
Über die Chemie des Cyclododecanons (1) berichten K. Kosswig, W. Stumpf, W. Kirchhoff, W. Dittmann und W. Franke. Oxydation von (1) mit Peressigsäure in konz. H_2SO_4 bei 10 °C liefert Dodecanol (2), $\text{Kp}=130^\circ\text{C}/10\text{--}11$ Torr, Ausbeute 50%; Nebenprodukt 1.12-Dodecandisäure. H_2O_2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

und die Säure, Fp=120–121 °C, überführen läßt. Die Hydrierung von (7) an sauren Katalysatoren gibt 1-Aminomethyl-1-cyclododecanol (5), Fp=126,6–127,7 °C, 50% Ausbeute, dessen Umlagerung mit HNO_2 zum Cyclotridecanon (6) in



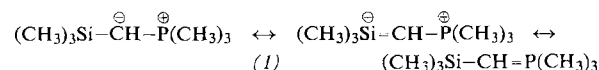
56% Ausbeute führt. / Liebigs Ann. Chem. 681, 28, 30, [32 (1965)] / -Ma. [Rd 250]

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



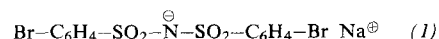
verläuft wahrscheinlich über eine dipolare cyclische Phosphonium-Struktur (3) oder ein freies Radikal (4). / Chem. and Ind. 1965, 347 / -Ma. [Rd 251]

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) ($\text{Kp}=70\text{--}75^\circ\text{C}/14$ 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), Fp = 232–234 °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]