

GÜNTHER SNATZKE

Über die Oxydation mit CrO_3 in Dimethylformamid

Aus der Biochemischen Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Hamburg*)

(Eingegangen am 19. September 1960)

An einigen Beispielen aus der Steroidreihe wird gezeigt, daß sich Dimethylformamid sehr gut als Lösungsmittel für CrO_3 -Oxydationen von Alkoholgruppen eignet. Ketalgruppen werden trotz Zugabe von Schwefelsäure als Reaktionsbeschleuniger nicht gespalten, ebensowenig wird die leicht oxydable 7-Methylen-Gruppe in Δ^5 -Steroiden angegriffen.

Die Oxydation von Hydroxy- zu den entsprechenden Oxogruppen durch Verbindungen des sechswertigen Chroms (Chromtrioxyd, Chromate, Dichromate, tert.-Butylchromat) zählt in der Steroid- und Terpenchemie zu den am häufigsten angewandten Reaktionen. Gewöhnlich arbeitet man in essigsaurer Lösung, was aber zwei Nachteile hat. Einmal lassen sich unter diesen Bedingungen keine säurelabilen Stoffe, wie z. B. Ketale, oxydieren, und zweitens werden dabei häufig durch eine benachbarte Doppelbindung aktivierte Methylengruppen in eine Ketofunktion übergeführt. So erhält man z. B. aus Δ^5 -ungesättigten Steroiden die entsprechenden 7-Ketone.

Um solche unerwünschten Reaktionen zu verhindern oder partielle Oxydationen ausführen zu können, wurden verschiedene Kunstgriffe angewandt, wie etwa Oxydation in stark mit Acetat gepufferter Essigsäure¹⁾ oder in zweiphasigen Systemen (Benzol/Essigsäure)²⁾; nur zwei Verfahren haben aber allgemeinere Anwendung gefunden. Nach K. BOWDEN, I. M. HEILBRON, E. R. H. JONES und B. C. L. WEEDON³⁾ lassen sich Acetylenalkohole in sehr guter Ausbeute und ohne Nebenreaktionen in Aceton mit einer schwefelsauren CrO_3 -Lösung zu den entsprechenden Ketonen dehydrieren. Nach dieser Methode ist in den folgenden Jahren eine große Anzahl von Steroiden und Terpenoiden schonend oxydiert worden⁴⁾. Die Reaktion verläuft in vielen Fällen so schnell, daß man geradezu auf den Farbumschlag Cr^{VI} nach Cr^{III} titrieren kann, setzt aber eine relativ gute Acetonlöslichkeit des zu oxydierenden Alkohols voraus. Ketalgruppierungen, z. B. im Anhydrokogagenin-acetonid⁵⁾, werden dabei nicht verseift.

*) Neue Anschrift: Chemisches Institut der Universität Bonn.

¹⁾ Methode von G. A. D. HASLEWOOD, *Nature* [London] **150**, 211 [1942]; *Biochem. J.* **37**, 109 [1943]; vgl. auch z. B. L. F. FIESER und S. RAJAGOPALAN, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 5530 [1950].

²⁾ z. B. V. A. PETROW, O. ROSENHEIM und W. W. STARLING, *J. chem. Soc.* [London] **1938**, 677.

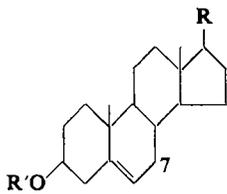
³⁾ *J. chem. Soc.* [London] **1946**, 39.

⁴⁾ z. B. P. BLADON, J. M. FABIAN, H. B. HENBEST, H. P. KOCH und G. W. WOOD, *J. chem. Soc.* [London] **1951**, 2402; T. G. HALSALL, R. HODGES und E. R. H. JONES, ebenda **1953**, 3019; C. DJERASSI, R. R. ENGLE und A. BOWERS, *J. org. Chemistry* **21**, 1547 [1956]; J. POLONIA, A. KURITZKES, Herb. JÄGER und T. REICHSTEIN, *Helv. chim. Acta* **42**, 1437 [1959].

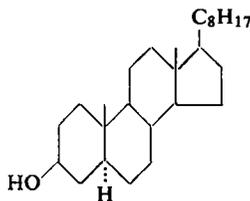
⁵⁾ T. KUBOTA und K. TAKEDA, *Tetrahedron* [London] **10**, 1 [1960].

G. I. POOS, G. E. ARTH, R. E. BEYLER und L. H. SARETT⁶⁾ führten zur Vermeidung eines sauren Milieus die Oxydation mit dem CrO_3 /Pyridin-Komplex in Pyridinlösung ein. Auch hierbei werden Überoxydationen meist vermieden und bleiben säurelabile Gruppierungen unangegriffen⁷⁾. Bei diesem Verfahren scheiden sich jedoch immer aus den Ansätzen praktisch unlösliche Krusten ab, die die Aufarbeitung oft sehr erschweren⁸⁾.

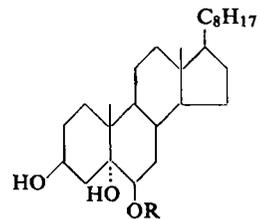
Es wurde untersucht, ob Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel bei der CrO_3 -Oxydation Vorteile bietet. Dabei zeigte sich, daß CrO_3 in DMF allein eine nur geringe Oxydationswirkung hat. Cholesterin (Ia) blieb bei Raumtemp. über drei Wochen hinweg fast völlig unangegriffen, Cholestanol-(3 β) (II) war während 45 Std. bei 50° erst etwa zur Hälfte in Cholestanon-(3) übergegangen, und nur Cholestantriol-(3 β .5.6 β) (IIIa) wurde in besserer Ausbeute zum 3.6-Diketon oxydiert. Durch Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure, die sich von verschiedenen geprüften Katalysatoren am günstigsten erwies, läßt sich aber die Reaktion in befriedigender Weise beschleunigen. Nach der im Versuchsteil beschriebenen, allgemein anwendbaren Oxydationsvorschrift wurden nun einige Steroidalkohole in durchweg guter Ausbeute (meist 80% bis quantitativ) in die entsprechenden Ketone übergeführt, wobei bei der Aufarbeitung nie Emulsionen beobachtet werden konnten. Nur bei Verwendung von Essigester zum Ausschütteln schieden sich meist weiße Flocken ab, die aber nicht weiter störten.



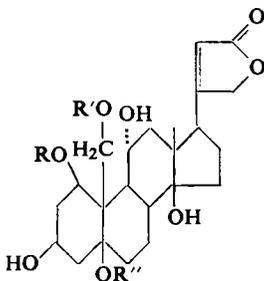
Ia: R = C_8H_{17} ; R' = H
 b: R = $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; R' = H
 c: R = C_8C_{17} ; R' = $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$



II

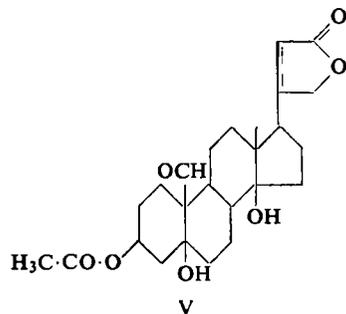


IIIa: R = H
 b: R = $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$



IVa: R }
 R' } = >CH
 R'' }

IVb: R }
 R' } = C(CH₃)₂
 R'' = H



V

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **75**, 422 [1953].

⁷⁾ z. B. G. I. POOS, W. F. JOHNS und L. H. SARETT, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1026 [1955]; N. L. WENDLER, R. P. GRABER, C. S. SNODDY JR. und F. W. BOLLINGER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4476 [1957]; J. SCHMIDLIN, G. ANNER, J.-R. BILLETER, K. HEUSLER, H. ÜBERWASSER, P. WIELAND und A. WETTSTEIN, Helv. chim. Acta **40**, 1034 [1957]; P. WIELAND, K. HEUSLER, H. ÜBERWASSER und A. WETTSTEIN, ebenda **41**, 74 [1958]; K. MORITA, Bull. chem. Soc. Japan **32**, 791 [1959].

⁸⁾ D. J. COLLINS, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3919.

Aus Cholestanol-(3 β) (II) wurde Cholestanon-(3), aus Cholestantriol-(3 β .5.6 β) (IIIa) das Cholestanol-(5)-dion-(3.6) erhalten. Cholestantriol-(3 β .5.6 β)-6-monoacetat (IIIb), für das eine vereinfachte Darstellungsweise aus dem 3.6-Diacetat angegeben wird, ging in das 3-Keton über. Um die Beständigkeit säureempfindlicher Verbindungen zu untersuchen, wurde das Orthoformiat-(1.5.19) (IVa) und das Acetonid-(1.19) (IVb) des Ouabagenins mit CrO_3 in DMF behandelt. IVa war von uns früher⁹⁾ nach der Methode von POOS und MITARBB.⁶⁾ oxydiert worden; das entstandene 3.11-Dehydroderivat konnte jetzt mit besserer Ausbeute und einfacher gewonnen werden.

Beim Versuch, daraus ein Oxim in Pyridin herzustellen, hatten wir damals⁹⁾ eine Verbindung erhalten, deren Analyse für ein Dioxim sprach. Später ist von HERSHBERG und MITARBB.¹⁰⁾ an anderen Beispielen gezeigt worden, daß unter diesen Bedingungen tatsächlich auch die sonst nicht reagierende 11-Ketogruppe oximiert werden kann.

Ouabagenin-acetonid-(1.19) (IVb) ist von CH. TAMM¹¹⁾ mit dem CrO_3 /Pyridin-Komplex oxydiert worden; beim Versuch, das Rohprodukt durch Al_2O_3 -Chromatographie zu reinigen, erfolgte aber Acetonabspaltung und Dehydratisierung an C-1. Nach der neuen DMF-Methode ist dagegen das 3.11-Dehydroderivat leicht zugänglich; bei der Al_2O_3 -Chromatographie geht es zum Teil in das von TAMM¹¹⁾ erhaltene 5 β .14 β .19-Trihydroxy-3.11-dioxo-cardadien-(1.20:22)-olid über. In Aceton kann das Acetonid des Ouabagenins wegen seiner großen Schwerlöslichkeit nicht oxydiert werden.

Das durch Δ^5 aktivierte CH_2 in 7-Stellung des Cholesterinacetats (Ic) wird unter den gewählten Bedingungen nur zu etwa 4% in eine Ketogruppe umgewandelt, die Hauptmenge des Ausgangsmaterials konnte unverändert wiedergewonnen werden. Die häufige 3 β -Hydroxy-5-en-Gruppierung wird von CrO_3 in DMF ebenfalls nur zum geringen Teil angegriffen. Als Oxydationsprodukte des Pregnenolons (Ib) ließen sich dünn-schicht-chromatographisch¹²⁾ u. a. Δ^5 -Pregnen-dion-(3.20) und Δ^4 -Pregnen-trion-(3.6.20) nachweisen, Progesteron entstand nicht. Erhöhung der H_2SO_4 -Konzentration erbrachte kein wesentlich anderes Ergebnis. Auch von CrO_3 in Eisessig wird diese Homoallylgruppe schwerer angegriffen: 22-Hydroxy-cholesterin kann damit an 22 partiell oxydiert werden¹³⁾.

Schließlich wurde noch geprüft, ob die ebenfalls schwerer oxydierbare Aldehydgruppe im Strophanthidinacetat (V) mit CrO_3 /DMF zu Carboxyl dehydriert werden kann. H. KOEHLIN und T. REICHSTEIN¹⁴⁾ erhielten in Eisessig 58% des Strophanthidinsäure-acetats, während unter DMF-Standardbedingungen nur 29% in die Säure übergeführt wurden.

Herrn Professor R. TSCHESCHE danke ich sehr für die stete Förderung meiner Arbeit.

9) R. TSCHESCHE und G. SNATZKE, Chem. Ber. **88**, 1558 [1955].

10) E. B. HERSHBERG, E. P. OLIVETO und R. RAUSSER, Chem. and Ind. **1958**, 1477.

11) Helv. chim. Acta **38**, 147 [1955].

12) R. TSCHESCHE und G. SNATZKE, Liebigs Ann. Chem. **636**, 105 [1960].

13) A. STABURSVIK, Acta chem. scand. **7**, 1220 [1953].

14) Helv. chim. Acta **30**, 1673 [1947].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dünnschicht-Chromatogramme (DC) wurden mit den angegebenen Lösungsmitteln nach R. TSCHESCHE und G. SNATZKE¹²⁾ angefertigt, Papierchromatogramme (PC) nach F. KAISER¹⁵⁾. Die UV-Spektren wurden in Methanol mit einem Beckman-Spektrophotometer DU, die IR-Spektren in KBr mit einem Perkin-Elmer, Modell 21, aufgenommen, Schmelzpunkte auf einem Heitzisch nach KOFLER bestimmt. Die Analysen stammen von Dr. Ing. A. SCHOELLER, Kronach, das verwendete DMF wurde nach l. c.¹⁶⁾ gereinigt.

Allgemeine Oxydationsvorschrift: Die in der nötigen Menge DMF gelöste Substanz wurde bei Raumtemperatur mit etwa der gleichen Gewichtsmenge CrO₃ versetzt und dieses unter Umschwenken gelöst, wobei kaum Erwärmung eintrat. Dann wurden pro 10 ccm DMF 1–3 Tropfen konz. Schwefelsäure zugefügt. Nach 15 stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde mit Chloroform (Essigester; Äther) versetzt und sofort mit wäßr. NaHSO₃-Lösung durchgeschüttelt, wobei unter fließendem Leitungswasser gekühlt wurde. Die wäßr. Schicht wurde hierauf noch mehrmals mit demselben Lösungsmittel ausgeschüttelt. Die vereinigten äther. Phasen wurden anschließend je einmal mit angesäuerter NaHSO₃-Lösung, 1 n NaHCO₃ und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ i. Vak. bei 80° eingedampft, wobei auch das DMF restlos entfernt wurde.

Cholestanon-(3): 174 mg *Cholestanol-(3β)* (II) in 15 ccm DMF wurden mit 166 mg CrO₃ unter Zusatz von 2 Tropfen H₂SO₄ oxydiert. Die Aufarbeitung mit Essigester lieferte 137 mg Kristalle (79% Ausbeute), die nach dem DC (in Diisopropyläther; R_F 0.60; R_F des Ausgangsproduktes 0.31) völlig einheitlich waren. Nach mehrmaligem Umkristallisieren lag der Schmp. bei 130–131° (Lit.¹⁷⁾: 129–129.5°).

C₂₇H₄₆O (386.6) Ber. C 83.87 H 11.99 Gef. C 83.95 H 11.64

Cholestantriol-(3β.5.6β)-6-monoacetat (IIIb): 6.11 g *Cholestantriol-(3β.5.6β)-3.6-diacetat* wurden in 500 ccm Äthanol gelöst und mit 14.4 ccm wäßr. 0.857 n KOH (Molverhältnis 1:1.02) 20 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend wurde in Wasser gegossen; nach längerem Stehenlassen sonderten sich Kristalle ab, die nach dem Trocknen 5.599 g wogen (99% Ausb.). Das Produkt war nach dem DC (in Essigester: R_F 0.56; *Cholestantriol-(3β.5.6β)-3.6-diacetat*: R_F 0.71; *Cholestantriol-(3β.5.6β)*: R_F 0.35) einheitlich und schmolz nach Kristallisation aus Methanol/Wasser bei 141–143° (Sintern bei 124°) (Lit.¹⁸⁾: 143–144°, korr.).

Cholestandiol-(5.6β)-on-(3)-6-monoacetat: 212 mg *IIIb* wurden in 10 ccm DMF mit 211 mg CrO₃ und 1 Tropfen H₂SO₄ oxydiert. Die Aufarbeitung mit Essigester lieferte 212 mg eines dünn-schicht-chromatographisch (in Essigester: R_F 0.74) einheitlichen Öls, das sehr bald durchkristallisierte (Ausb. praktisch 100%) (aus Äthanol/Wasser). Schmp. 163.5–165.5° (Lit.¹⁸⁾: 161–162°, korr.).

C₂₉H₄₈O₄ (460.7) Ber. C 75.60 H 10.50 Gef. C 75.62 H 10.21

Cholestanol-(5)-dion-(3.6): 321 mg *Cholestantriol-(3β.5.6β)* (IIa) wurden in 10 ccm DMF mit 315 mg CrO₃ und 2 Tropfen H₂SO₄ oxydiert. Die übliche Aufarbeitung mit Chloroform lieferte 290 mg Krusten, die nach dem DC (in Diisopropyläther/Essigester (5:2): R_F 0.66; Ausgangstriol: R_F 0.08) noch nicht ganz einheitlich waren. Durch Kristallisation aus Aceton, Methanol und Eisessig konnten sie völlig gereinigt werden; zur Analyse wurde aus einem

¹⁵⁾ Chem. Ber. **88**, 556 [1955].

¹⁶⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 1/2, S. 831. G. Thieme Verlag, Stuttgart 1959.

¹⁷⁾ A. L. WILDS und C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1712 [1946].

¹⁸⁾ B. ELLIS und V. A. PETROW, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1078.

Aceton/Dioxan-Gemisch kristallisiert. Auf dem Kofler-Heiztisch destillierten ab 220° feine Tröpfchen an das Deckglas, die Kristalle schmolzen (nach leichtem Sintern ab 235°) bei 241–246° (Lit.¹⁹): 232–253°).

C₂₇H₄₄O₃ (416.6) Ber. C 77.83 H 10.65 Gef. C 77.70 H 10.51

3.11-Dehydro-ouabagenin-orthoformiat-(1.5.19): 111 mg *Ouabagenin-orthoformiat-(1.5.19)* (IVa) wurden in 7 ccm DMF mit 111 mg CrO₃ und 2 Tropfen H₂SO₄ oxydiert. Die Aufarbeitung mit Chloroform ergab 96 mg (87% Ausb.) eines weißen Schaums, der nach dem DC (in Essigester/Methanol (9:1): R_F 0.52; R_F des Ausgangsmaterials 0.40) und dem PC (Kaiser I: R_F 0.47; R_F des Ausgangsmaterials 0.07) einheitlich war. Aus Aceton/Petroläther wurden 69 mg kleiner Stäbchenbüschel erhalten, die nach zwei weiteren Kristallisationen bei 268–270° schmolzen (Sintern ab 258°). Früher⁹) war für ein aus Dioxan/Petroläther umkristallisiertes Produkt ein Schmp. von 257–258° gefunden worden, die beiden Proben erwiesen sich aber auf Grund ihrer Chromatogramme und der IR-Spektren als identisch.

3.11-Dehydro-ouabagenin-acetonid-(1.19): 851 mg aus DMF umkristallisiertes *Ouabagenin-acetonid-(1.19)* (IVb) wurden in 40 ccm DMF mit 1.003 g CrO₃ und 0.17 ccm H₂SO₄ 23 Stdn. lang oxydiert. Nach Aufarbeitung mit Chloroform erhielt man 691 mg eines farblosen Schaumes, der laut DC (in Essigester/Methanol (9:1): R_F 0.43; R_F des Ausgangsacetonids 0.32) noch etwas *Ouabagenin-acetonid* enthält. Aus Aceton/Benzol wurden Nadelbüschel erhalten (494 mg, 58% d. Th.). Dieses Produkt zeigte im PC (Kaiser II: R_F 0.66; R_F des Acetonids 0.47) nur mehr den Fleck des Diketons. Zur Analyse wurde noch je einmal aus Aceton/Benzol und Aceton/Äther kristallisiert: feinste Nadeln, die bei etwa 145° unter dem Mikroskop undurchsichtig werden und sich bei 172–182° unter starkem Aufblähen zersetzen. [α]_D²⁰: +32° ± 2° (Aceton; c = 0.66).

UV-Maxima bei 217 mμ (log ε = 4.21) und 293 mμ (log ε = 1.79). Breite C=O-Bande im IR von 1713 bis 1740/cm.

C₂₆H₃₄O₈ (474.5) Ber. C 65.80 H 7.22 Gef. C 65.24 H 7.47

Überführung in das 5β.14β.19-Trihydroxy-3.11-dioxo-cardadien-(1.20:22)-olid nach TAMM¹¹): 84 mg des *Diketo-acetonids* wurden aus Chloroformlösung an 10 g Al₂O₃ aufgezogen, 4 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen und dann chromatographiert. Chloroform löste nur Spuren ab, mit Chloroform/Methanol (98:2) erhielt man 43 mg eines amorphen Produktes, das aus Aceton/Benzol/Petroläther dicke Balken des Ausgangsmaterials lieferte. Chloroform mit 15% Methanol eluierte hierauf 37 mg, die beim Übergießen mit Aceton sofort kristallisierten. Nach zweimaligem Umlösen aus Methanol Schmp. 196–202° (Reste bis 239°), UV-Maxima bei 221 mμ (log ε = 4.34) und 315 mμ (log ε = 1.63). TAMM¹¹) gibt an: Schmp. 186–189°/194–198°, Reste manchmal bis 235°; UV-Maxima 222 mμ (log ε = 4.38) und 315 mμ (log ε = 1.62).

Versuchte Oxydation von *Cholesterinacetat (Ic)*: Die Oxydation von 60 mg davon mit 10 ccm DMF, 61 mg CrO₃ und 0.02 ccm H₂SO₄ ergab nach Aufarbeitung mit Chloroform 57 mg eines kristallinen Produkts, in dem neben dem Ausgangsmaterial nur sehr wenig 7-Ketocholesterin-acetat (DC, in Benzol: R_F 0.06; Ausgangsmaterial: R_F 0.48) nachzuweisen war. Kristallisation aus Äthanol ergab schmale, laut DC schon fast völlig einheitliche Blättchen vom Schmp. 111–113° (Schmp. nach Lit.²⁰) für die „Form I“ 114.3° (korr.)). Der Eindampfrückstand der Mutterlauge (37 mg) wurde in Methanol gelöst und aus der Absorption bei 237 mμ die Menge des 7-Keto-Derivates zu 6.3% errechnet, was einer Oxydation von etwa 4% entspricht.

¹⁹) L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4386 [1953].

²⁰) Elsevier's Encyclopaedia of Organ. Chemistry **14**, 1630 s, Elsevier Publ. Coy, Amsterdam 1954.

Versuchte Oxydation von Δ^5 -Pregnenol-(3 β)-on-(20) (1b): 722 mg wurden in 40 ccm DMF mit 743 mg CrO₃ und 0.08 ccm H₂SO₄ zur Oxydation angesetzt. Aufarbeitung mit Äther ergab 735 mg leicht gelbliche Kristalle, laut DC¹²⁾ im wesentlichen Ausgangsmaterial, daneben waren sehr geringe Mengen von Δ^5 -Pregnen-dion-(3.20), Δ^4 -Pregnen-trion-(3.6.20) und einer noch polareren Substanz entstanden. Progesteron konnte nicht nachgewiesen werden. Nach Kristallisation aus Nitromethan und Methanol Schmp. 191–193° wie das Ausgangsmaterial. Das aus einem Ansatz von 609 mg Pregnenolon und 609 mg CrO₃ in 36 ccm DMF mit 0.36 ccm H₂SO₄ erhaltene Rohprodukt zeigte im DC 10 Flecke, von denen der des Ausgangsmaterials aber bei weitem der intensivste war.

IVAR UGI und CORNELIUS STEINBRÜCKNER

Isonitrile, II¹⁾

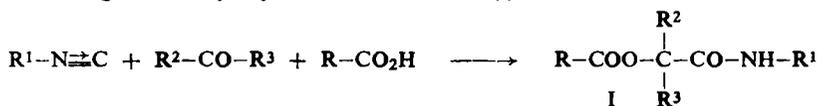
Reaktion von Isonitrilen mit Carbonylverbindungen, Aminen und Stickstoffwasserstoffsäure

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. Oktober 1960)

Setzt man Isonitrile mit einer Carbonylverbindung (Aldehyd oder Keton), einem Amin und Stickstoffwasserstoffsäure um, so werden 1.5-disubstituierte Tetrazole gebildet. Statt Carbonylverbindungen und Aminen können auch deren Kondensationsprodukte, wie Schiffsche Basen und Enamine, eingesetzt werden. — Der Chemismus der Reaktion und ihr Anwendungsbereich werden diskutiert.

Isonitrile reagieren mit Aldehyden und Ketonen in Gegenwart von Carbonsäuren unter Bildung von α -Acyloxy-carbonsäureamiden (I)²⁾.



Diese von M. PASSERINI²⁾ untersuchten Umsetzungen zählen zu den interessantesten Reaktionen der Isonitrile sowohl hinsichtlich des von R. H. BAKER³⁾ postulierten Reaktionsmechanismus als auch bezüglich der vielfältigen Variationsmöglichkeiten⁴⁾.

Wir beobachteten, daß Isonitrile mit Aldehyden und Ketonen auch in Gegenwart von Aminen reagieren. Als Reaktionsprodukte resultieren substituierte α -Amino-

¹⁾ I. Mitteil.: I. UGI und R. MEYR, Chem. Ber. 93, 239 [1960].

²⁾ Gazz. chim. ital. 53, 331, 410 [1923]; 54, 529 [1924]; 56, 826 [1926].

³⁾ R. H. BAKER und A. H. SCHLESINGER, J. Amer. chem. Soc. 67, 1499 [1945]; R. H. BAKER und L. E. LINN, ebenda 70, 3721 [1948]; R. H. BAKER und D. STANONIS, ebenda 73, 699 [1951].

⁴⁾ Über analoge Umsetzungen mit anderen Säurekomponenten als Carbonsäuren werden I. UGI und R. MEYR demnächst in dieser Zeitschrift berichten.