

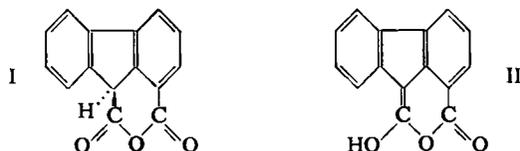
## RICHARD KUHN und URSULA BREYER

Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen, XI<sup>1)</sup>Versuche zur Darstellung des Anhydrids  
der Fluoren-dicarbonsäure-(1.9)

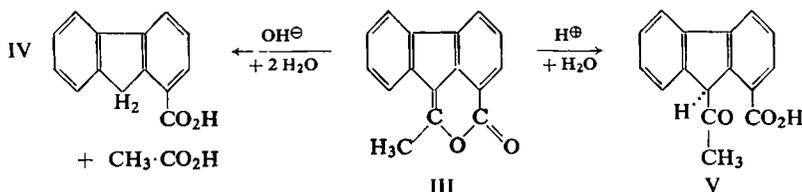
Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg  
(Eingegangen am 10. Oktober 1960)

Aus sterischen Gründen vermag Fluoren-dicarbonsäure-(1.9) kein normales Anhydrid, das uneben sein müßte, zu bilden. Mit Acetanhydrid liefert sie unter Einebnung das Enollacton III, mit Acetylchlorid das gleichfalls eben gebaute cyclische Acylal VI. Letzteres verliert unter der Einwirkung von Basen den Acetylrest, wobei orangefarbene Lösungen erhalten werden, die offenbar das Enol-salz (Anion) des „ebenen“ Anhydrids II enthalten.

Betrachtungen am Kalottenmodell machen es unwahrscheinlich, daß die Fluoren-dicarbonsäure-(1.9) das Anhydrid I zu bilden vermag. Die ebene Enolform II dieses Anhydrids läßt sich dagegen (spannungsfrei) konstruieren.



Bei Einwirkung von Acetanhydrid auf Fluoren-dicarbonsäure-(1.9)<sup>2)</sup> erhielten wir an Stelle des Anhydrids I bzw. II das der 9-Acetyl-fluoren-carbonsäure-(1) entsprechende Enollacton III vom Schmp. 178–179° in 80-proz. Ausbeute. Seine Konstitution ergibt sich daraus, daß bei alkalischer Verseifung 1 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Fluoren-carbonsäure-(1) (IV) gebildet wird, während saure Verseifung zu 9-Acetyl-fluoren-carbonsäure-(1) (V) führt; durch CrO<sub>3</sub> oder durch O<sub>3</sub> wird III zu Fluorenon-carbonsäure-(1) abgebaut.



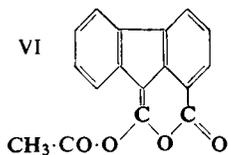
IR- und UV-Spektrum stehen mit der Formulierung III in Einklang. Aus Fluoren-carbonsäure-(1) und Acetanhydrid konnte unter denselben Bedingungen III nicht

<sup>1)</sup> X. Mittel.: R. KUHN, H. ZAHN und K. L. SCHOLLER, Liebigs Ann. Chem. 582, 196 [1953].

<sup>2)</sup> R. KUHN und U. BREYER, Chem. Ber. 94, 742 [1961], voranstehend.

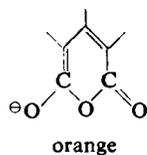
erhalten werden. Vergleichbar der Synthese von III ist diejenige des 9-[ $\alpha$ -Acetoxy- $\alpha$ thyliden]-fluorens aus Fluoren-carbonsäure-(9) mit Acetanhydrid und Natriumacetat<sup>3)</sup>.

Beim Kochen mit Acetylchlorid erhielten wir aus Fluoren-dicarbonsäure-(1.9) das farblose Ketenacylal VI (Schmp. 147°), welches das *O*-Acetyl-Derivat des ebenen Anhydrids II darstellt. Die Konstitution VI steht in Einklang mit der leichten Verseifbarkeit zu 1 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Fluoren-dicarbonsäure-(1.9) sowie mit dem IR- und UV-Spektrum.



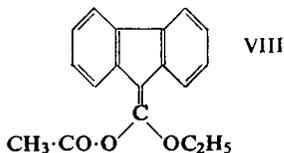
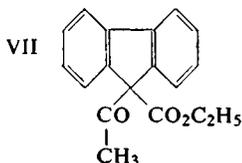
Kocht man VI mit absol. Methanol, so wird ein Mono-methylester der 1.9-Dicarbonsäure erhalten, dessen IR-Spektrum zeigt, daß das 9-ständige Carboxyl verestert wurde. Brom wird von VI nicht addiert.

Das farblose Ketenacylal VI löst sich in Alkoholen mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Basen (Natronlauge, Triäthylamin u. a.) tief orange wird. Dieselbe intensive Färbung zeigt eine Acetonlösung von Fluoren-dicarbonsäure-(1.9) auf Zusatz von Dicyclohexyl-carbodiimid-Lösung, wobei sich Dicyclohexyl-harnstoff abscheidet. Die orangefarbenen Lösungen verblassen bei längerem Stehenlassen oder kurzem Erhitzen. Diese Erscheinungen haben wir kinetisch (spektralphotometrisch) eingehender verfolgt (vgl. S. 749). Sie sprechen dafür, daß in den farbigen Lösungen das nebenstehende Anion des Anhydrids II vorliegt. Das Anhydrid als solches zu isolieren, ist uns nicht gelungen.



Die Leichtigkeit, mit der sich das Enollacton III und das Ketenacylal VI aus der uneben gebauten Fluoren-dicarbonsäure-(1.9) bilden, zeigt, wie groß die Einebnungstendenz bei 9-substituierten Fluorenen ist. Diese Tendenz tritt nicht nur bei Ringschlußreaktionen in Erscheinung. Sie ist wohl mit dafür verantwortlich, daß der Fluorenoxalester im kristallisierten Zustand nach R. KUHN und E. LEVY<sup>4)</sup> ausschließlich in der Enolform, d. h. eingeebnet, vorliegt, während sonstige  $\alpha$ -Ketosäureester keine Neigung zeigen, in der Form  $\text{>C}=\text{C}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{R}$  zu kristallisieren.

Aus Kalium-biphenylenessigsäure-äthylester hatten W. WISLICENUS und W. MOCKER<sup>5)</sup> mit Acetylchlorid ein gelbes Öl erhalten, dessen Acetylrest leicht abspaltbar war, so daß sie glaubten, „daß man bezüglich der Konstitution des Esters neben der Formel VII auch die Formel VIII gelten lassen muß“.



<sup>3)</sup> R. STOLLÉ und L. ESTER, J. prakt. Chem. [2] **132**, 1 [1933]; E. I. GREENHOW, E. N. WHITE und D. MCNEIL, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3099.

<sup>4)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2240 [1928].

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2772 [1913].

Wir wiederholten die Darstellung unter Verwendung des Methylesters und erhielten eine farblose, kristallisierte Acetylverbindung vom Schmp. 97°, die kein Brom addiert und deren Acetylrest wie im Falle des Äthylesters<sup>5)</sup> leicht abspaltbar ist. Aus dem IR- und UV-Spektrum folgt, daß es sich um den „unebenen“  $\beta$ -Ketosäureester VII ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$  an Stelle von  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) und nicht um die der Formel VIII entsprechende Methoxyverbindung handelt. Die Alkalilabilität von Acylresten in der 9-Stellung des Fluorens ist bekannt<sup>6)</sup> und wird im vorliegenden Fall durch die elektronenanziehende  $\text{CO}_2\text{R}$ -Gruppe noch verstärkt.

Inzwischen sind Keten-acetal-acylale mit der charakteristischen Gruppierung von VIII bekannt geworden<sup>7)</sup>.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

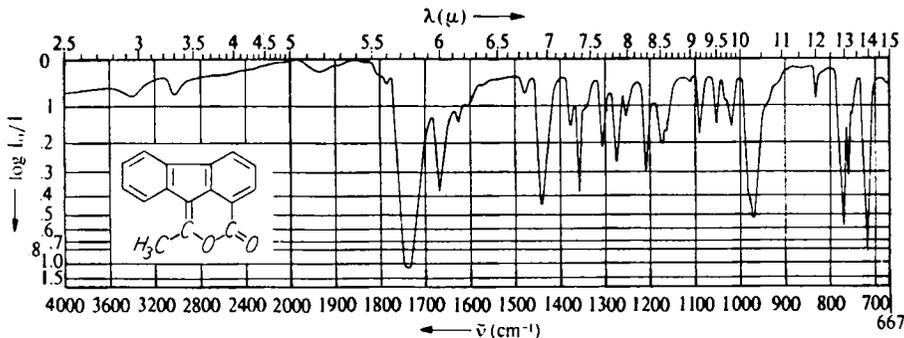
Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät von PERKIN-ELMER, Modell 21, aufgenommen, die UV-Spektren mit einem BECKMAN-Spektrophotometer, Modell DU. Die Schmelzpunkte wurden im Berl-Bock bestimmt und sind unkorrigiert.

#### Das Enollacton III

*1-Methyl-3-oxo-2-oxa-2.3-dihydro-fluoranthen* [Enollacton der 9-Acetyl-fluoren-carbonsäure-(1), III]: 1 g *Fluoren-dicarbonensäure-(1.9)* wird mit 10 ccm *Acetanhydrid* 2 Stdn. auf 150° erhitzt. Aus der klaren Lösung fallen beim langsamen Erkalten 720 mg (78% d.Th.) fast farblose Nadeln aus, die aus Äthanol farblos kristallisieren; Schmp. 178–179°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$  (234.2) Ber. C 82.02 H 4.30  $\text{COCH}_3$  18.37 (C) $\text{CH}_3$  6.42  
Gef. C 82.14 H 4.64  $\text{COCH}_3$  17.55 (C) $\text{CH}_3$  5.11

Die Substanz sublimiert unzersetzt bei 120°/10<sup>-4</sup> Torr.



Abbild. 1. IR-Spektrum von 1-Methyl-3-oxo-2-oxa-2.3-dihydro-fluoranthen (III)

Im IR-Spektrum sieht man die zu erwartenden Banden für die  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung (bei 5.76  $\mu$ , 1736/cm, typisch für ungespannte Lactone) und die Frequenz der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung, die von der 9-Stellung ausgeht (bei 6.00  $\mu$ , 1667/cm, typisch für Dibenzofulvene).

<sup>6)</sup> W. G. BROWN und B. A. BLUESTEIN, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 1082 [1943]; J. G. BURR, *ebenda* **73**, 823 [1951].

<sup>7)</sup> H. H. WASSERMAN und P. S. WHARTON, *Tetrahedron* [London] **3**, 321 [1958]; dort weitere Literatur.

*Alkalische Verseifung:* Bei  $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen von III mit  $2n$  NaOH tritt Lösung ein. Beim Ansäuern erhält man einen farblosen Niederschlag vom Schmp.  $238^\circ$ , der sich durch das IR-Spektrum als *Fluoren-carbonsäure-(1)* (IV) erweist.

*Saure Verseifung:* Nach 2stdg. Kochen von III mit einer Mischung von Eisessig, Wasser und wenig konz. Schwefelsäure wird *9-Acetyl-fluoren-carbonsäure-(1)* (V) isoliert; Schmp.  $205-210^\circ$ .

$C_{16}H_{12}O_3$  (252.3) Ber. C 76.17 H 4.79 COCH<sub>3</sub> 17.06 Gef. C 75.72 H 5.05 COCH<sub>3</sub> 16.46

*Abbau von III mit CrO<sub>3</sub>* in Eisessig führt zu *Fluorenon-carbonsäure-(1)*, Schmp. und Misch-Schmp.  $188-190^\circ$ .

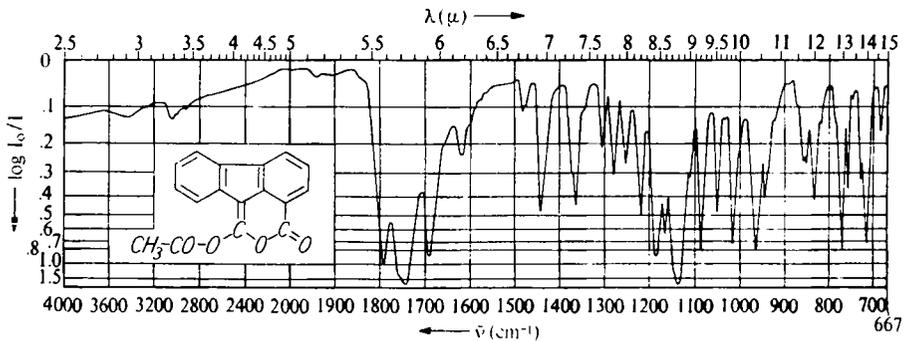
Nach *Ozonisieren* von III in Essigester und Aufarbeiten mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung wird *Fluorenon-carbonsäure-(1)* vom Schmp.  $187-189^\circ$  und Misch-Schmp.  $188.5-191^\circ$  gewonnen.

#### Das Ketenacylal VI

*1-Acetoxy-3-oxo-2-oxa-2.3-dihydro-fluoranthen* (Acylal des Biphenylenketens, VI): 1 g *Fluoren-dicarbon-säure-(1.9)*  $\cdot \frac{1}{2}$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> wird mit 15 ccm *Acetylchlorid* gelinde gekocht, bis die HCl-Entwicklung aufhört (ca. 2 Std.). Die klare Lösung wird zur Trockne gedampft und der Rückstand in 25 ccm absol. Benzol gelöst. Nach Versetzen mit 50 ccm trockenem Cyclohexan kristallisieren über Nacht bei  $0^\circ$  670 mg farblose Nadeln. Aus der Mutterlauge erhält man weitere 150 mg VI; Gesamtausbeute 86%, Schmp.  $144-147^\circ$  (aus Benzol/Cyclohexan).

$C_{17}H_{10}O_4$  (278.3) Ber. C 73.37 H 3.62 COCH<sub>3</sub> 15.47 Gef. C 73.26 H 3.79 COCH<sub>3</sub> 15.53

Sublimation bei  $110^\circ/10^{-4}$  Torr gelingt nur unter teilweiser Zersetzung.



Abbild. 2. IR-Spektrum von 1-Acetoxy-3-oxo-2-oxa-2.3-dihydro-fluoranthen (VI)

Die drei Banden zwischen  $5.5$  und  $6\mu$  ( $1818$  und  $1607/cm$ ) im IR-Spektrum lassen sich zwanglos den funktionellen Gruppen von VI zuordnen: diejenige bei  $5.58\mu$  ( $1724/cm$ ) ent-

Maxima und Minima der UV-Spektren des Enollactons III und des Ketenacylals VI in Dioxan  
[ $\lambda$  in  $m\mu$  ( $e \cdot 10^{-3}$ )]

III		IV	
Maxima	Minima	Maxima	Minima
[340 ( 8.2)] *)		[340 ( 7.9)] *)	
302 (12.4)		302 (11.6)	
269 (11.1)	275 (5.7)	269 (12.1)	276 ( 6.8)
	266 (8.8)		265 (10.0)

\*) Schulter

spricht dem Acetyl-C=O, die bei  $5.75\mu$  ( $1739/\text{cm}$ ) dem „Lacton“-C=O und die bei  $5.92\mu$  ( $1689/\text{cm}$ ) der polaren C=C-Schwingung.

Das UV-Spektrum ist, wie zu erwarten, demjenigen des Enollactons III außerordentlich ähnlich.

#### Abbaureaktionen von VI

a) *Mit Lauge*: Die anfänglich auftretende Orangefärbung geht beim Erhitzen unter Bildung einer klaren, farblosen Lösung zurück. Beim Ansäuern fällt amorphe *Fluoren-dicarbon-säure-(1.9)*, Schmp.  $232-239^\circ$ , die durch das IR-Spektrum identifiziert wird.

b) *Mit Phenylhydrazin*: Beim Kochen in Benzol mit überschüssigem Phenylhydrazin entsteht unter Farbrückgang ein weißer, amorpher Niederschlag von *Fluoren-dicarbon-säure-(1.9)-monophenylhydrazid*, Schmp.  $260-264^\circ$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$  (344.3) Ber. C 73.26 H 4.68 N 8.14 Gef. C 73.25 H 4.67 N 8.34

Aus dem Benzolfiltrat erhält man beim Einengen farblose Kristalle von  $\beta$ -*Acetyl-phenyl-hydrazin*, Schmp.  $124^\circ$  (aus Benzol), Misch-Schmp.  $125^\circ$ . Das IR-Spektrum ist mit dem der Vergleichssubstanz identisch.

c) *Mit Methanol*: Nach Kochen bis zur Farblosigkeit (ca. 20 Min.) wird fast zur Trockne gedampft. Der *Fluoren-carbonsäure-(1)-carbonsäure-(9)-methylester* kristallisiert fast farblos in quantitativer Ausbeute; Schmp.  $213-216^\circ$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (268.3) Ber. C 72.16 H 4.54  $\text{OCH}_3$  11.65 Gef. C 71.15 H 4.64  $\text{OCH}_3$  11.43

Das IR-Spektrum zeigt C=O-Banden bei  $5.74$  und  $5.92\mu$  ( $1742$  und  $1689/\text{cm}$ ). Davon kann die kürzerwellige nur dem 9-Ester zugeordnet werden, da der einfache 1-Ester (ohne Carboxyl in 9) wie beide freien Monocarbonsäuren um  $5.90\mu$  ( $1695/\text{cm}$ ) absorbiert, der einfache 9-Methylester (ohne Carboxyl in 1) dagegen bei  $5.77\mu$  ( $1733/\text{cm}$ ).

#### Verseifung des Acylals VI

Meßmethode: 1 ccm einer frischen Dioxanlösung des Ketenacylals VI, die ca.  $0.5\text{ mg}/\text{ccm}$  enthielt, wurde mit dem solvolysierenden Medium zu 50 ccm aufgefüllt und sofort in 1-cm-Quarzküvetten UV-spektroskopisch vermessen. Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur stehengelassen und die Messungen in geeigneten Zeitabständen wiederholt. Als Vergleichslösungen dienten Mischungen von solvolysierendem Medium und Dioxan.

Die Solvolyse wurde verfolgt in

a) abs. Methanol: Die anfangs farblose Lösung wird allmählich gelb. Mit einer Halbwertszeit von 11 Min. entwickeln sich zwei neue, charakteristische Banden: eine von 400 bis  $520\text{ m}\mu$  reichende ( $\lambda_{\text{max}} \sim 450\text{ m}\mu$ ) und eine steile, intensive Bande bei  $322\text{ m}\mu$ . Der Rückgang der im Sichtbaren gelegenen Bande erfolgt mit einer Halbwertszeit von etwa 100 Stdn. Das Spektrum nähert sich dabei immer mehr dem des 9-Methylesters der Fluoren-dicarbon-säure-(1.9) an.

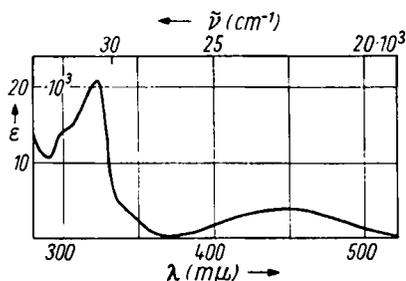
b) Methanol + 1 Vol.-%  $0.1\text{ n}$  NaOH: Gelbfärbung tritt augenblicklich auf. Das Spektrum ist dasselbe wie in reinem Methanol, der weitere solvolytische Abbau erfolgt mit derselben Geschwindigkeit.

c) Methanol + 1 Vol.-%  $0.1\text{ n}$  HCl: Die Lösung bleibt farblos, und mit einer Halbwertszeit von ca. 1 Stde. (Verlauf bei  $300\text{ m}\mu$ ) bildet sich ein Spektrum aus, das demjenigen des Dicarbon-säure-monomethylesters sehr ähnlich ist.

d) Isopropylalkohol: Die charakteristischen Banden (s. unter a)) entwickeln sich mit einer Halbwertszeit von  $1\frac{1}{2}$  Stdn. Das Maximum der im Sichtbaren gelegenen ist dabei nach  $440\text{ m}\mu$  verschoben, und beide Maxima haben um ca. 20% höhere Extinktionen. Die weitere Solvolyse ist langsamer als in Methanol.

e) Dioxan + 0.05 Vol.-% Triäthylamin: Innerhalb einiger Minuten entwickelt sich das unter a) beschriebene Spektrum. Halbwertszeit des Farbrückgangs: 2–3 Stdn.

Daß bei den Versuchen a), b), d) und e) der zweite Solvolyseschnitt so viel langsamer vor sich geht als der erste, macht es wahrscheinlich, daß zunächst die stabilisierende Gruppierung, nämlich der ebene Sechsring, erhalten bleibt und nur der Acetylrest der Acetoxygruppe abgespalten wird. Das UV-Spektrum der farbigen Lösung (Abbild. 3) deutet darauf, daß mehr als ein absorbierender Stoff vorliegt.



Abbild. 3. UV-Spektrum des solvolysierten Ketenacyls VI (in Methanol nach 90 Min.)

Besonders auffallend ist eine Schulter bei 300m $\mu$ , die an derselben Stelle liegt wie das stärkste Maximum von III und VI und wohl auf einen Stoff ähnlicher Struktur, wahrscheinlich II, zurückzuführen ist. Die beiden beschriebenen charakteristischen Banden sind vermutlich dem Anion von II (S. 746) zuzuordnen, für das sich ja eine ganz andere Absorption erwarten läßt als für III und VI.

Der Abbau bei Zusatz von Salzsäure (c) könnte nach einem anderen Mechanismus vor sich gehen; wahrscheinlich aber entsteht ebenfalls intermediär II, das jedoch in dem sauren Milieu nicht dissoziieren kann und sich daher durch sein Spektrum nicht bemerkbar macht.

*Anhydrierung der Fluoren-dicarbonsäure-(1.9) mit Dicyclohexyl-carbodiimid:* Eine Acetonlösung von 500 mg Dicarbonsäure wurde mit einer Benzollösung von 400 mg Dicyclohexyl-carbodiimid in der Kälte versetzt. Es entstand eine Gelbfärbung, die sich innerhalb einiger Minuten über Orange nach Rot vertiefte; gleichzeitig schied sich ein farbloser Niederschlag von Dicyclohexyl-harnstoff (Schmp. 213°, rein: Schmp. 230°) aus. Nach Filtrieren und Einengen hinterblieben rote Schmierer, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Nach Versetzen der filtrierten Lösung mit äther. Diazomethan-Lösung trat zwar Farbaufhellung ein, doch konnte kein kristallines Produkt gewonnen werden.

*9-Acetyl-fluoren-carbonsäure-(9)-methylester*<sup>5)</sup>: 2 g *Fluoren-carbonsäure-(9)-methylester* werden in 30 ccm absol. Äther unter Überleiten von Reinstickstoff mit 0.3 ccm absol. *Methanol* und 400 mg *Kalium* umgesetzt. Dabei muß kräftig gerührt werden, um die Verkrustung des Metalls zu verhindern, doch ist die Umsetzung nach 2 Stdn. noch nicht vollständig. Das ausgefallene, gelbe Esterenolat und unumgesetztes Kalium werden schnell abfiltriert, mit Äther gewaschen und durch Auslesen getrennt. Das in absol. Äther suspendierte Enolat wird tropfenweise mit äther. *Acetylchlorid*-Lösung versetzt, wobei es unter Abscheidung von KCl in Lösung geht. Nach kurzem Erwärmen wird filtriert und das Filtrat eingedampft. Das zurückbleibende, gelbe Öl liefert nach Erwärmen mit Cyclohexan 500 mg (21 % d. Th.) farblose Kristalle, Schmp. 97° (aus Cyclohexan).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (266.3) Ber. C 76.68 H 5.30 OCH<sub>3</sub> 11.66 COCH<sub>3</sub> 16.18  
Gef. C 77.17 H 5.36 OCH<sub>3</sub> 11.45 COCH<sub>3</sub> 14.66

Die Substanz addiert in Chloroformlösung kein Brom.

Das IR-Spektrum zeigt im Bereich der C=O- und C=C-Schwingungen nur Banden bei 5.73 und 5.83  $\mu$  (1745 und 1715/cm). Von diesen liegt auch die längerwellige für C=C-Schwingungen zu kurzweilig, so daß kein Ketenderivat vorliegen kann. Die Banden lassen sich den beiden C=O-Gruppen (Acetyl-CO : 5.73  $\mu$ , Carbomethoxy-CO : 5.83  $\mu$ ) zwanglos zuordnen.

Das UV-Spektrum in Cyclohexan zeigt Absorption erst unterhalb von 310  $\mu$ ; das erste Maximum liegt bei 269  $\mu$  ( $\epsilon = 18100$ ). Dadurch wird das Vorliegen einer Dibenzofulvenstruktur ausgeschlossen.

HANS JÜRGEN BESTMANN\*) und RALPH SCHMIECHEN

### Tetrose- und Pentosederivate aus (+)-Weinsäure

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin,  
Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 11. Oktober 1960)

Ausgehend vom Diacetyl-(+)-weinsäure-methylester-chlorid (IV) wurden Derivate des Diacetyl-L-threuronsäure-methylesters und der L-Threonsäure dargestellt. Der aus IV mit Diazomethan erhältliche L-threo-Di-O-acetyl-5-diazo-5-desoxy-4-pentulonsäure-(1)-methylester (VII) läßt sich in verschiedene Derivate der L-threo-4-Pentulonsäure verwandeln. Die durch UV-Licht katalysierte WOLFFsche Umlagerung von VII führt zum L-threo-2.3-Diacetoxy-glutarsäure-dimethylester.

Ausgehend von der (+)-Weinsäure gelang kürzlich die erste Synthese der L-Apiose<sup>1)</sup>. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten wurden verschiedene Derivate der Tetrose- und Pentosereihe dargestellt, über die hier berichtet werden soll.

#### A. TETROSEDERIVATE

Bei Einwirkung von Lithium-tris-tert.-butyloxy-aluminiumhydrid<sup>2)</sup> auf Diacetyl-(+)-weinsäure-methylester-chlorid (IV) bei 0° wird die Säurechloridgruppe bis zur Alkoholgruppe reduziert. Der zu erwartende 2.3-Diacetyl-L-threonsäure-methylester (I) konnte nicht in Substanz isoliert werden. Das Reduktionsprodukt wurde aber mit Acetanhydrid zum 2.3.4-Triacetyl-L-threonsäure-methylester (II) umgesetzt, der bei der Verseifung das L-Threonsäurelacton (III) ergab; dieses wurde zur weiteren Charakterisierung in das Phenylhydrazid der L-Threonsäure übergeführt.

\*) Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule München.

1) F. WEYGAND und R. SCHMIECHEN, Chem. Ber. **92**, 535 [1959].

2) H. C. BROWN und R. C. MCFARLIN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 252 [1956]; H. C. BROWN und B. C. SUBBA ROA, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5377 [1958]; vgl. auch analoge Reaktionen in der Shikimisäurereihe von R. GREWE und H. BÜTTNER, Chem. Ber. **91**, 2452 [1959].