

# CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN  
GESELLSCHAFT

99. Jahrg. Nr. 9

S. 2719–3062

*Hans Beyer und Rudolf Spörl*<sup>1)</sup>

## Über die Synthese von 2-Benzylidenhydrazono-oxazolidonen-(4)

Aus dem Forschungslaboratorium des VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben und dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 24. Februar 1966)

Bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Hydroxy-carbonsäureestern mit Benzaldehyd- bzw. Acetophenon-guanylhydrazon in Gegenwart äquimolarer Mengen Natriumäthylat erfolgt unter Abspaltung von Alkohol und Ammoniak Cyclisierung zu 5-substituierten 2-Benzylidenhydrazono- bzw. 2-[ $\alpha$ -Methyl-benzylidenhydrazono]-oxazolidonen-(4) (**1** bzw. **2**). Die Methylierung dieser Verbindungen mit Dimethylsulfat führt zu den jeweiligen 3-Methyl-Derivaten. Äthanolische Salzsäure hydrolysiert die Hydrazone zu Ketonverbindung, Hydraziniumsalz und dem betreffenden Oxazolidin-dion-(2.4). — Die IR- und UV-Spektren bestätigen die Struktur der Hydrazone.

Während bei energischer Umsetzung von  $\alpha$ -Hydroxysäuren mit Harnstoff unter Wasser-austritt die entsprechenden 5-substituierten Imidazolidin-dione-(2.4) entstehen<sup>2)</sup>, führt die Cyclisierung der  $\alpha$ -Hydroxy-carbonsäureester mit Harnstoff im alkalischen Medium zu 5-substituierten Oxazolidin-dionen-(2.4)<sup>3)</sup>. In ähnlicher Weise erhält man durch Reaktion von  $\alpha$ -Hydroxy-carbonsäureestern mit Guanidin in alkoholischer Lösung zunächst 2-Imino-oxazolidone-(4), die sich mit Mineralsäuren zu Oxazolidin-dionen-(2.4) verseifen lassen<sup>4)</sup>.

Im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen interessierten uns die Umsetzungen von Aminoguanidin bzw. dessen Derivaten mit  $\alpha$ -Hydroxy-carbonsäureestern in

<sup>1)</sup> R. Spörl, Dissertat. (Teil B), Univ. Greifswald 1963.

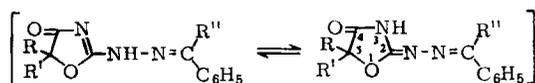
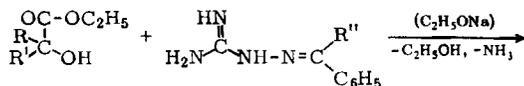
<sup>2)</sup> H. Biltz, Liebigs Ann. Chem. **368**, 225 (1909); J. Sikdar und T. N. Ghosh, J. Indian chem. Soc. **25**, 190 (1948), C. A. **43**, 1045a (1949).

<sup>3)</sup> R. W. Stoughton, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2376 (1941).

<sup>4)</sup> W. Traube und R. Ascher, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2077 (1913); K. Iwaya, Y. Namikawa, S. Mitsuhashi und K. Yoshida, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **69**, 248 (1949), C. A. **44**, 1958b (1950).

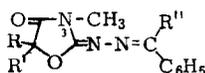
absolut äthanolischer Lösung bei Gegenwart äquimolarer Mengen von Natriumäthylat. Das aus den Salzen freiwerdende Aminoguanidin cyclisiert unter diesen Bedingungen nicht, sondern zerfällt weitgehend unter Ammoniakentwicklung. Setzt man jedoch die stabileren Guanylhyazone von Aldehyden und Ketonen ein, so erhält man unter Abspaltung von Äthanol und Ammoniak die entsprechenden 2-Benzylidenhydrazone-oxazolidone-(4) (**1** bzw. **2**). Als Ausgangsstoff diente zunächst Benzaldehyd-guanylhyazone, das bei der Umsetzung mit den Äthylestern der Glykolsäure, Milchsäure,  $\alpha$ -Hydroxy-n-buttersäure,  $\alpha$ -Hydroxy-isobuttersäure, Methyl-äthyl-glykolsäure, 1-Hydroxy-cyclohexan-carbonsäure-(1), Mandelsäure und Benzilsäure zu den 5-substituierten Vertretern **1a**–**h** führt (s. Tab. 1).

Analog entstehen aus Acetophenon-guanylhyazone mit Glykolsäure-, Milchsäure-,  $\alpha$ -Hydroxy-n-buttersäure-,  $\alpha$ -Hydroxy-isobuttersäure-, Methyl-äthyl-glykolsäure- und 1-Hydroxy-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester die 5-substituierten Vertreter **2a**–**f** (s. Tab. 2).



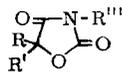
**1a–h:** R'' = H

**2a–f:** R'' = CH<sub>3</sub>



**3a, d, e, h:** R''' = H

**4c, d, f:** R''' = CH<sub>3</sub>



**5a, f:** R''' = H

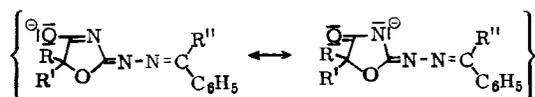
**6d:** R''' = CH<sub>3</sub>

	R	R'
<b>a</b>	H	H
<b>b</b>	H	CH <sub>3</sub>
<b>c</b>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>f</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	
<b>g</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>h</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

Der Reaktionsverlauf entspricht also den eingangs erwähnten Umsetzungen von  $\alpha$ -Hydroxy-carbonsäureestern mit Harnstoff bzw. Guanidin.

**1a**–**h** bzw. **2a**–**f** fallen bei der Darstellung in wasserfreiem Medium zunächst als Natriumsalze an, aus denen sie auf Zugabe verdünnter Essigsäure als farblose, gut kristallisierende Substanzen in Freiheit gesetzt werden. Die Ausbeuten liegen durchschnittlich bei 75–95%.

Infolge ihres ausgeprägt sauren Charakters reagieren die Oxazolidin-dione-(2.4) sowie deren 2-Hydrazone-Derivate mit Alkylierungsmitteln meist zu den entsprechenden 3-Alkyl-Derivaten; z. B. erhält man aus **1a** beim Erhitzen mit Dimethylsulfat in Gegenwart äquivalenter Mengen Natriumäthylat in absol. Äthanol **3a**. Weitere



Methylierungen s. Tab. 3. Das mesomeriestabilisierte Anion von **1** bzw. **2** läßt auch eine Alkylierung am O-Atom erwarten, jedoch findet diese unter den obigen Bedingungen nicht statt<sup>5)</sup>.

Bei der Hydrolyse der Acetophenonderivate **2** mit alkoholischer Salzsäure wird primär die exocyclische C=N-Doppelbindung aufgespalten unter Bildung von Acetophenon bzw. Methyl-phenyl-ketazin, von Hydrazin-dihydrochlorid und dem betreffenden Oxazolidin-dion-(2.4). Allgemein sind die Acetophenonderivate (**2**) leichter hydrolysierbar als die Benzaldehydderivate (**1**), wie an einigen Beispielen gezeigt wird. Besonders leicht gelingt die saure Hydrolyse der *N*-alkylierten Vertreter; z. B. wird aus **4d** das 3.5.5-Trimethyl-oxazolidin-dion-(2.4) (**6d**) gebildet, das mit dem von *Spielman*<sup>5)</sup> durch Methylierung von 5.5-Dimethyl-oxazolidin-dion-(2.4) mit Dimethylsulfat gewonnenen Produkt identisch ist.

Die experimentell nachgewiesene Azin-Struktur wird durch die Aufnahme der IR- und UV-Spektren bestätigt; z. B. weisen die IR-Spektren von **1d** und seines 3-Methyl-Derivates **3d** im C=N-Doppelbindungsgebiet eine intensive breite Bande um 1650/cm auf, die offensichtlich durch die Azin-Gruppierung bedingt ist. Die scharfe Absorptionsbande bei 1732/cm kommt der C=O-Valenzschwingung (Amidbande I) in Lactamen zu, die auch in den Oxazolidonen-(4) auftritt<sup>6)</sup>. Demgegenüber fehlt bei  $\gamma$ -Lactamen erwartungsgemäß die Amidbande II nahe 1700/cm. Weitere Banden bei 1495, 1571 und 1597/cm sind den C=C-Ringschwingungen und die bei 693 bzw. nahe 760/cm den CH<sub>2</sub>-„wagging“-Schwingungen des monosubstituierten Benzolkerns zuzuordnen. Die von den anwesenden Methylgruppen herrührenden Absorptionen erscheinen bei 1460/cm (asymmetrische CH-Deformationschwingung).

Schließlich liefert auch ein Vergleich der UV-Spektren von **1d** und **3d** (mit festgelegter Azin-Struktur) einen weiteren Beweis, daß diese Verbindungen ausschließlich in der Azin-Struktur vorliegen. Beide Absorptionsspektren zeigen ein Hauptmaximum bei 284 nm mit nur geringem Extinktionsunterschied. Außerdem tritt bei 219 bzw. 222 nm ein Nebenmaximum geringer Intensität auf.

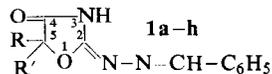
## Beschreibung der Versuche

### A. Umsetzungen mit Benzaldehyd-guanylhydrazon

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 1.2 g (0.05 g-Atom) *Natrium* werden in etwa 70 ccm absol. Äthanol gelöst, 8.1 g (0.05 Mol) *Benzaldehyd-guanylhydrazon*<sup>7)</sup> sowie 0.05 Mol (+ geringer Überschuß) des betreffenden  $\alpha$ -Hydroxy-carbonsäure-äthylesters hinzugefügt und das Gemisch etwa 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert Äthanol weitgehend ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf und säuert mit verd. Essigsäure an. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und aus dem in Tab. 1 angeführten Lösungsmittel umkristallisiert.

- 5) *M. A. Spielman*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1244 (1944); vgl. auch *W. H. Hook*, Nature [London] **160**, 610 (1947), C. A. **42**, 1597h (1948); *J. S. H. Davies* und *W. H. Hook*, J. chem. Soc. [London] **1950**, 30; *J. S. H. Davies*, *M. E. H. Fitzgerald* und *W. H. Hook*, ebenda **1950**, 34; *R. F. Rekker*, *H. Verleur* und *W. Th. Nauta*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **70**, 5 (1951), C. **1952**, 673.
- 6) *K. Eichenberger*, *E. Ganz* und *J. Druey*, Helv. chim. Acta **38**, 284 (1955); *R. Mecke jr.* und *R. Mecke sen.*, Chem. Ber. **89**, 343 (1956); *R. Gompper* und *H. Herlinger*, ebenda **89**, 2825 (1956).

7) *J. Thiele*, Liebigs Ann. Chem. **270**, 36 (1892).

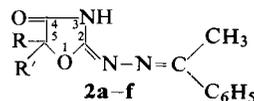
Tab. 1  
 2-Benzylidenhydrazono-oxazolidone-(4)


Nr.	-2-benzyliden- hydrazono- oxazolidon-(4)	Ausgangsstoffe: Benzaldehyd- guanylhydrazon +	% Ausb.	Kristallform (Lösungs- mittel)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysenwerte C H N Ber. Gef.
1a	(in 5-Stellung unsubstituiert)	Glykolsäure- äthylester	80	Nadeln (n-Butanol)	234—235°	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (203.2)	59.11 4.46 20.68 59.09 4.99 20.88
1b	5-Methyl-	Milchsäure- äthylester	76	Nadeln (n-Butanol)	245—246°	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (217.2)	60.82 5.10 19.35 61.09 5.09 19.15
1c	5-Äthyl-	α-Hydroxy-n- buttersäure- äthylester <sup>8)</sup>	93	Nadeln (Äthanol)	223—224°	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (231.3)	62.32 5.67 18.17 62.50 6.09 18.18
1d	5,5-Dimethyl-	α-Hydroxy-iso- buttersäure- äthylester <sup>9)</sup>	95	Blättchen (Äthanol)	256—257°	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (231.3)	62.32 5.67 18.17 62.18 5.28 18.00
1e	5-Methyl-5-äthyl-	Methyl-äthyl- glykolsäure- äthylester <sup>10)</sup>	80	Nadeln (50-proz. Äthanol)	193—194°	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (245.3)	63.66 6.16 17.13 64.00 6.14 17.15
1f	5,5-Penta- methylen-	1-Hydroxy- cyclohexan- carbonsäure-(1)- äthylester <sup>11)</sup>	66	Blättchen (Äthanol)	226—227°	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (271.3)	66.40 6.32 15.49 66.58 6.14 15.43
1g	5-Phenyl-	Mandelsäure- äthylester	53	Nadeln (Äthanol)	226—227°	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (279.3)	68.80 4.69 15.05 68.78 4.78 14.94
1h	5,5-Diphenyl-	Benzilsäure- äthylester	83	Nadeln (Äthanol)	264—265°	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (355.4)	74.35 4.82 11.82 74.32 4.59 11.90

<sup>8)</sup> Die Schmp. sind nicht korrigiert, desgl. in Tab. 2 und 3.

## B. Umsetzungen mit Acetophenon-guanylhydrazon

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 9.6 g (0.05 Mol) *Acetophenon-guanylhydrazon*<sup>12)</sup> und 0.05 Mo (+ Überschuß) des *α-Hydroxy-carbonsäure-äthylesters* werden zusammen mit einer Lösung von 1.2 g (0.05 g-Atom) *Natrium* in 70 ccm absol. *Äthanol* 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird eingengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Essigsäure angesäuert. Näheres s. Tab. 2.

 Tab. 2  
 2-[α-Methyl-benzylidenhydrazono]-oxazolidone-(4)


Nr.	-2-[α-methyl- benzylidenhydra- zono]- oxazolidon-(4)	Ausgangsstoffe: Acetophenon- guanyl- hydrazon +	% Ausb.	Kristallform (Lösungs- mittel)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysenwerte C H N Ber. Gef.
2a	(in 5-Stellung unsubstituiert)	Glykolsäure- äthylester	46	Nadeln (wäbr. Äthanol)	173—174°	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (217.2)	60.82 5.10 19.35 60.70 5.01 19.26
2b	5-Methyl-	Milchsäure- äthylester	75	Nadeln (wäbr. Äthanol)	162—163°	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (231.6)	62.32 5.67 18.17 62.46 5.57 18.17
2c	5-Äthyl-	α-Hydroxy-n- buttersäure- äthylester	98	Nadeln (wäbr. Äthanol)	159—160°	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (245.3)	63.66 6.16 17.13 63.52 6.01 17.00
2d	5,5-Dimethyl-	α-Hydroxy-iso- buttersäure- äthylester	90	Nadeln (Äthanol)	193—194°	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (245.3)	63.66 6.16 17.13 63.82 5.70 17.12
2e	5-Methyl-5-äthyl-	Methyl-äthyl- glykolsäure- äthylester	92	Nadeln (wäbr. Äthanol)	125—126°	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (259.3)	64.85 6.61 16.21 64.76 6.74 16.10
2f	5,5-Penta- methylen-	1-Hydroxy- cyclohexan- carbonsäure-(1)- äthylester	75	Nadeln (Äthanol)	183—184°	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (285.4)	67.35 6.71 14.73 67.33 6.57 14.80

<sup>8)</sup> H. R. Henze und W. B. Leslie, J. org. Chemistry **15**, 901 (1950).

<sup>9)</sup> G. I. Bras und W. A. Skorodumow, J. allg. Chem. (russ.) **25**, 2289 (1955), C. A. **50**, 9291e (1956).

<sup>10)</sup> L. Higginbotham und A. Lapworth, J. chem. Soc. [London] **123**, 1329 (1923).

<sup>11)</sup> K. v. Auwers und F. Krollpfeiffer, Ber. deutsch. chem. Ges. **48**, 1389 (1915).

<sup>12)</sup> E. Wedekind und S. Bronstein, Liebigs Ann. Chem. **307**, 304 (1899).

## C. Methylierungen

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 0.02 Mol des *Hydrazono-Derivats* (1 bzw. 2) und 2.7 g (0.02 Mol + Überschuß) *Dimethylsulfat* werden mit einer Lösung von 0.46 g (0.02 g-Atom) *Natrium* in 50 ccm absol. *Äthanol* versetzt und 90 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man engt die Lösung etwa auf die Hälfte ein, gießt in Wasser und saugt den ausgeschiedenen Niederschlag ab. Näheres s. Tab. 3.

Tab. 3. 3-Methyl-Derivate der Verbindungen 1 bzw. 2 (vgl. Tab. 1 und 2)

Nr.	Verbindung	Ausgangs- stoff	% Ausb.	Kristallform (Lösungs- mittel)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysewerte		
							C	H	N
-2-benzylidenhydrazono-oxazolidon-(4)									
3a	3-Methyl-	1a	55	Prismen (Äthanol)	183–184°	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (217.2)	60.82	5.10	19.35
3d	3.5.5-Trimethyl-	1d	82	Rhomben (Äthanol)	202–203°	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (245.3)	63.65	6.17	17.13
3e	3.5-Dimethyl-5- äthyl-	1e	98	Stäbchen (wäbr. Methanol)	98–99°	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (259.3)	64.85	6.61	16.21
3h	3-Methyl-5.5- diphenyl-	1h	92	Rhomben (Äthanol)	160–161°	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (369.4)	74.78	5.18	11.38
-2-[α-methyl-benzylidenhydrazono]-oxazolidon-(4)									
4c	3-Methyl-5-äthyl-	2c	39	Stäbchen (n-Heptan)	67–68°	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (259.3)	64.85	6.61	16.21
4d	3.5.5-Trimethyl-	2d	73	Stäbchen (n-Heptan)	111–112°	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (259.3)	64.85	6.61	16.21
4f	3-Methyl-5.5- pentamethylen-	2f	87	Würfel (n-Heptan)	100–102°	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (299.4)	68.19	7.07	14.04

## D. Hydrolyse einiger 2-[α-Methyl-benzylidenhydrazono]-oxazolidone-(4)

*Oxazolidin-dion-(2.4)* (5a): 16.5 g (0.075 Mol) 2a und 150 g 2-proz. äthanol. *Salzsäure* (0.083 Mol HCl) werden 2 Stdn. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Dann destilliert man etwa 100 g Äthanol ab, versetzt den Rückstand mit 250 ccm Äther und läßt über Nacht stehen. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser verrührt und erneut filtriert. Der Filtrückstand (2.3 g) erweist sich nach Umlösen aus Äthanol als *Methyl-phenyl-ketazin*, gelbe Prismen vom Schmp. 120–121° (Lit.<sup>13</sup>): 121°). Aus dem wäßrigen Filtrat lassen sich nach dem Eindampfen auf Zusatz von konz. Salzsäure 3.8 g *Hydrazin-dihydrochlorid* isolieren, das als Benzalazin vom Schmp. 92–93° identifiziert wurde<sup>14</sup>).

Die ätherische Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand nacheinander mit Petroläther und Wasser extrahiert. Aus dem Petrolätherextrakt isoliert man 3 g *Acetophenon*, identifiziert als Semicarbazon vom Schmp. 200° (Lit.<sup>15</sup>): 201°). Aus der wäbr. Lösung erhält man bei vorsichtigem Eindampfen 6.5 g (85%) 5a, aus Chloroform farblose Nadeln vom Schmp. 88–89° (Lit.<sup>16</sup>): 89–90°). Der Rückstand der Petroläther/Wasser-Extraktion erweist sich als Methyl-phenyl-ketazin (2.5 g).

*5.5-Pentamethylen-oxazolidin-dion-(2.4)* (5f): 14.3 g (0.05 Mol) 2f, 100 g 8-proz. äthanol. *Salzsäure* und 2 ccm Wasser werden unter Rühren 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich *Hydrazin-dihydrochlorid* aus, das abfiltriert wird (5 g). Das Filtrat

<sup>13</sup>) W. A. Schultze und H. L. Lochte, J. Amer. chem. Soc. **48**, 1032 (1926).

<sup>14</sup>) Org. Syntheses, Coll. Vol. **2**, 395 (1943).

<sup>15</sup>) A. Klages, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 2306 (1904).

<sup>16</sup>) W. Traube und R. Ascher, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2080 (1913).

engt man i. Vak. ein und extrahiert den Rückstand mit eiskaltem Petroläther, aus dem beim Abdunsten 5 g *Acetophenon* zurückbleiben. Der Extraktionsrückstand besteht aus fast reinem **5f**; aus n-Heptan farblose Nadeln vom Schmp. 110–111° (Lit. <sup>17)</sup>: 110–112°). Ausb. 95%.

*3.5.5-Trimethyl-oxazolidin-dion-(2.4)* (**6d**): 7.78 g (0.03 Mol) **4d** werden mit 60 g 8-proz. äthanol. *Salzsäure* 1 Stde. auf 45–50° erwärmt. Dann kühlt man auf 0° ab, filtriert das ausgefallene *Hydrazin-dihydrochlorid* (2 g) ab und engt das Filtrat i. Vak. ein, wobei noch etwas *Hydrazinsalz* ausfällt. Der Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand (4 g) i. Vak. fraktioniert. Bei 62–65°/2 Torr geht *Acetophenon* (2.5 g) über, und aus der Fraktion 65–80°/2 Torr kristallisiert bei 0° **6d** aus, das mehrmals mit eiskaltem Petroläther digeriert und dann abgesaugt wird, Schmp. 45–46° (Lit. <sup>17)</sup>: 46°).

<sup>17)</sup> M. A. Spielman, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1245 (1944).