

Wolfgang Sucrow

Ketone durch basenkatalysierte Autoxydation von Aldehyden

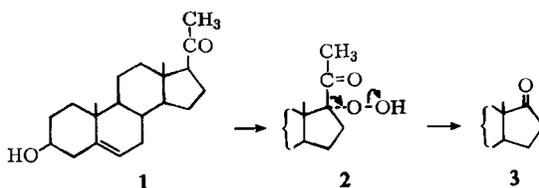
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 19. August 1966)

Der Abbau von 20-Formyl-steroiden mit Sauerstoff und Kalium-tert.-butylat bzw. Kaliumhydroxid in tert.-Butylalkohol bietet eine einfache Darstellungsmöglichkeit für Progesteron und einige Pregnanolon-Derivate.

Die zuerst von *v. E. Doering* und Mitarbb.¹⁾ beschriebene Spaltung von Ketonen mit Sauerstoff und Kalium-tert.-butylat in tert.-Butylalkohol in eine Säure und eine Carbonylkomponente ist verschiedentlich auf Ketone angewendet worden (z. B. l. c.²⁻⁴⁾). Dagegen wurden nur wenige Aldehyde umgesetzt. Phenylacetaldehyd gibt Benzaldehyd¹⁾, im Umsetzungsprodukt von *n*-Butyraldehyd läßt sich Ameisensäure nachweisen²⁾, und Diphenylacetaldehyd wird mit Sauerstoff in Äthanol bei Gegenwart von Natriumacetat zu Benzophenon und Ameisensäure abgebaut⁵⁾.

In der Steroidreihe sind bisher nur Ketone umgesetzt worden. Aus 20-Keto-steroiden erhält man mit Kalium-tert.-butylat und Sauerstoff in tert.-Butylalkohol zunächst die 17-Hydroperoxide⁶⁾, die sich nach *Siddall* und Mitarbb.⁷⁾ unter etwas erhöhter Temperatur, aber sonst gleichen Bedingungen, zu den 17-Keto-steroiden abbauen lassen. Aus Pregnanolon (1) erhält man so z. B. über das Hydroperoxid 2⁶⁾ Androstenolon (3)⁷⁾.



Die α -Hydroperoxide wurden schon vorher allgemein^{1,5)} als Zwischenprodukte der Reaktion angesehen.

1) *W. von E. Doering* und *J. D. Chanley*, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 586 (1946); *W. von E. Doering* und *R. M. Haines*, ebenda **76**, 482 (1954).

2) *E. Elzik*, *Bull. Soc. chim. France* **1959**, 933.

3) *D. O. Dean*, *W. B. Dickinson*, *G. B. Hoey* und *C. T. Lester*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4988 (1954).

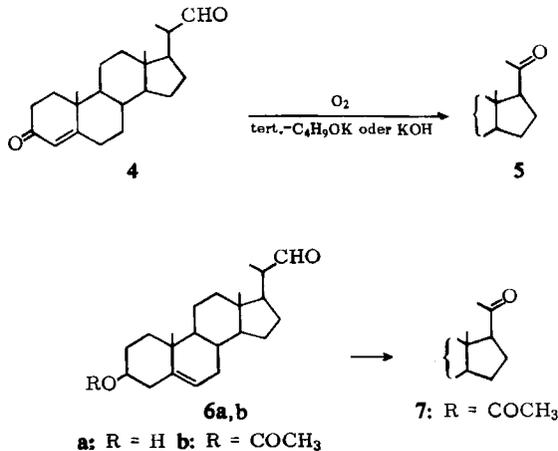
4) *J. E. Baldwin*, *D. H. R. Barton*, *D. J. Faulkner* und *J. F. Templeton*, *J. chem. Soc. [London]* **1962**, 4743.

5) *J. W. Huffman* und *R. P. Elliot*, *Chem. and Ind.* **1963**, 650; *J. org. Chemistry* **30**, 365 (1965).

6) *E. J. Bailey*, *J. Elks* und *D. H. R. Barton*, *Proc. chem. Soc. [London]* **1960**, 214; *E. J. Bailey*, *D. H. R. Barton*, *J. Elks* und *J. F. Templeton*, *J. chem. Soc. [London]* **1962**, 1578.

7) *J. B. Siddall*, *G. V. Baddeley* und *J. A. Edwards*, *Chem. and Ind.* **1966**, 25.

Im folgenden wird gezeigt, daß 20-Formyl-steroiden so rasch mit Sauerstoff und Base in tert.-Butylalkohol reagieren, daß die 20-Keto-steroiden als Produkte isoliert werden können, ohne zu den 17-Hydroperoxiden weiterzureagieren. So erhält man aus 3-Oxo- Δ^4 -bisor-cholenaldehyd (**4**)⁸⁾ in tert.-Butylalkohol durch kurzes Rühren mit Kalium-tert.-butylat in Sauerstoffatmosphäre bei Raumtemperatur in 74-proz. Ausbeute Progesteron (**5**). Mit praktisch gleichem Resultat kann man statt Kalium-tert.-butylat auch Kaliumhydroxid als Base einsetzen.



3 β -Hydroxy- Δ^5 -bisorcholenaldehyd (**6a**)⁹⁾ ergibt Pregnenolon (als Acetat **7** isoliert) sowohl mit Kalium-tert.-butylat wie auch mit Kaliumhydroxid. Setzt man 3 β -acetoxy-aldehyde ein, so läuft die Verseifung der Acetylgruppe nebenher, und zwar um so schneller, je feuchter das Lösungsmittel ist⁶⁾. Zweckmäßigerweise wird das Produkt dann reacctyliert.

Die Umsetzungen von **4** zu Progesteron und von 3 β -Acetoxy- Δ^5 -bisorcholenaldehyd (**6b**)¹⁰⁾ zu Pregnenolonacetat (**7**) mit Sauerstoff und Kalium-tert.-butylat in tert.-Butylalkohol besitzen gegenüber den bekannten Verfahren, welche das $\Delta^{20(22)}$ -Enolacetat mit Ozon¹¹⁾ oder das entsprechende Enamin mit Ozon⁹⁾ oder Chromsäure⁸⁾ spalten, den Vorzug einfachster Ausführbarkeit in einer Stufe.

Die Konfiguration an C-20 scheint für das Resultat der Reaktion ohne Bedeutung zu sein. Während die Epimerisierung des 3 β -Acetoxy- Δ^5 -bisorcholenaldehyds mit der natürlichen (20*S*)-Konfiguration nach der Methode von Tsuda und Sakai¹²⁾ nur ein ca. 1:1-Gemisch von (20*S*)- und (20*R*)-Aldehyd ergab (NMR-Spektrum), erhält man mit Kalium-tert.-butylat in tert.-Butylalkohol unter Stickstoff ein Gleichgewichtsgemisch mit 70% der (20*R*)-Form. Dieses Gemisch reagiert etwas schneller, aber sonst genauso zu Pregnenolonacetat wie die reine (20*S*)-Form.

⁸⁾ D. A. Shepherd, R. A. Donia, J. A. Campbell, B. A. Johnson, R. P. Holysz, G. Slomp jr., J. E. Stafford, R. L. Pederson und A. C. Ott, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1212 (1955).

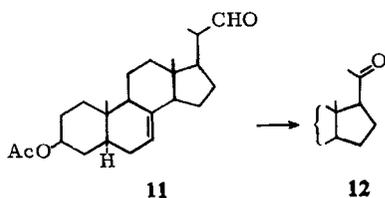
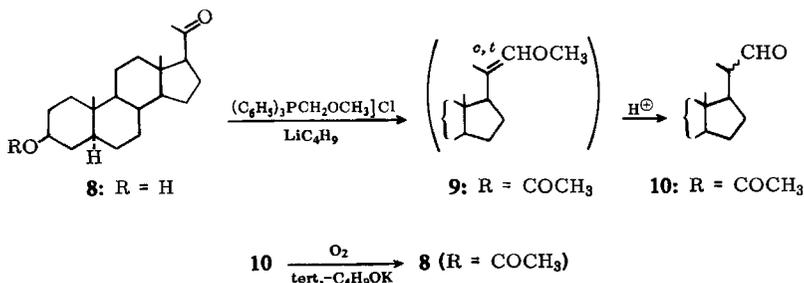
⁹⁾ M. E. Herr und F. W. Heyl, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3627 (1952).

¹⁰⁾ F. W. Heyl, A. P. Centolella und M. E. Herr, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1957 (1947).

¹¹⁾ F. W. Heyl und M. E. Herr, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2617 (1950).

¹²⁾ K. Tsuda und K. Sakai, Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] **9**, 529 (1961), C. A. **56**, 3541 (1962).

Der 3β -Acetoxy- 5α -bisor-cholanaldehyd (**10**) (vgl. c.¹³), dargestellt durch Wittig-Reaktion¹⁴ aus 5α -Pregnanolon (**8**) über den Enoläther **9**¹⁵), besteht nach dem NMR-Spektrum aus einem Gemisch etwa gleicher Teile der beiden C-20-Epimeren, welches beim Abbau mit Sauerstoff und Kalium-tert.-butylat glatt 5α -Pregnanolonacetat zurückliefert.



3β -Acetoxy- 5α - Δ^7 -bisor-cholanaldehyd (**11**)^{16,17} wird analog zu 5α - Δ^7 -Pregnenolonacetat (**12**)^{16,18,19} abgebaut.

Eine denkbare Epimerisierung der Ausgangsaldehyde vor der Abbaureaktion kann, wie gezeigt wurde, keinen Einfluß auf das Produkt nehmen. Grundsätzlich muß man aber auch mit der Epimerisierung der Produkte an C-17 rechnen (vgl. l. c.⁶). Die Drehungen der Produkte zeigen aber, daß dies allenfalls in untergeordnetem Maß geschieht. Pregnenolon wurde unter den Bedingungen der Reaktion überprüft und erleidet maximal 1% Epimerisierung.

Rein aliphatische Nichtsteroid-aldehyde scheinen unter den beschriebenen Bedingungen unübersichtlich zu reagieren. Isobutyraldehyd und Cyclohexylaldehyd z. B. bilden nur wenig Aceton bzw. Cyclohexanon. Diphenylacetaldehyd setzt sich mit Sauerstoff und Kalium-tert.-butylat in tert.-Butylalkohol jedoch ähnlich glatt zu Benzophenon um wie bei l. c.⁵). Hydratropaaldehyd gibt Acetophenon und Ameisensäure in guter Ausbeute.

Herrn Prof. Dr. F. Bohlmann danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit, der Schering AG Berlin für freundliches Interesse und die Überlassung von Substanzen.

¹³) D. Bertin, A. Locatelli, J. Mathieu, G. Muller und H. Fritel, Amer. Pat. 3 052 675, C. A. **58**, 2489 (1963).

¹⁴) G. Wittig und M. Schlosser, Chem. Ber. **94**, 1373 (1961).

¹⁵) F. Sondheimer, Chemistry Brit. **1**, 454 (1965).

¹⁶) D. MacLean, W. S. Strachan und F. S. Spring, Chem. and Ind. **1953**, 1259.

¹⁷) K. Sakai und K. Tsuda, Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] **11**, 529 (1963), C. A. **59**, 5226 (1963).

¹⁸) C. Djerassi, J. Romo und G. Rosenkranz, J. org. Chemistry **16**, 754 (1951).

¹⁹) G. D. Laubach, Amer. Pat. 2 895 970, C. A. **54**, 641 (1960).

Beschreibung der Versuche

Wenn nicht anders angegeben, wurden die UV-Spektren in Äther mit dem Beckman DK 1, die NMR-Spektren in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard mit dem Varian HA 100 oder A 60 und die optischen Drehungen in Chloroform mit dem Zeiss LEP A 1 gemessen. Die $[\alpha]_D$ -Werte sind extrapoliert. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt.

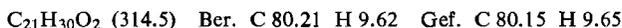
Das Kalium-tert.-butylat war frisch sublimiert und der tert.-Butylalkohol durch Destillation über Bariumoxid getrocknet. Zur Chromatographie diente Aluminiumoxid „Giulini“, sauer, Akt.-St. III, zur Dünnschichtchromatographie Kieselgel G nach E. Stahl. Die Platten wurden heiß mit Chromschwefelsäure besprüht. Im folgenden bedeutet „Acetylieren“: 5-stdg. Behandeln mit Pyridin/Acetanhydrid (2:1), und „übliche Aufarbeitung“: Versetzen mit Äther und verd. Schwefelsäure, Waschen der Ätherphase mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Eindampfen i. Vak.

Die Analysen verdanke ich der mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. Fräulein A. Reimerdes danke ich für geschickte experimentelle Mitwirkung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Progesteron (5)

a) Man vereinigte die Lösungen von 100 mg 3-Oxo- Δ^4 -bisor-cholenaldehyd (4)⁸⁾ ($[\alpha]_D^{20}$: +79.1°, $c = 1.04$) und 40 mg Kalium-tert.-butylat in je 7.5 ccm tert.-Butylalkohol und rührte 18 Min. unter Sauerstoff. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie an 10 g Al₂O₃ mit Petroläther/10% Äther erhielt man 71 mg Progesteron (74%), $[\alpha]_D^{18}$: +189° ($c = 1.42$). Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 127–129°. $[\alpha]_D^{25}$: +197° ($c = 1.10$).

UV: λ_{\max} 232 m μ ($\epsilon = 17800$).

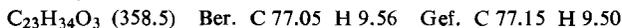


b) Die Lösung von 100 mg 4 in 15 ccm tert.-Butylalkohol wurde mit 40 mg Kaliumhydroxid 15 Min. unter Sauerstoff gerührt. Nach Aufarbeitung und Chromatographie wie unter a) erhielt man 65 mg 5 (68%), $[\alpha]_D^{18}$: +186° ($c = 1.30$). Kristalle wie oben, Schmp. 127–129°, $[\alpha]_D^{20}$: +196° ($c = 1.40$).

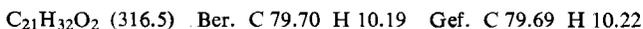
UV: λ_{\max} 232 m μ ($\epsilon = 17300$).

Pregnenolonacetat (7) und Pregnenolon

a) Man vereinigte die Lösungen von 236 mg 3 β -Hydroxy- Δ^5 -bisor-cholenaldehyd (6a)⁹⁾ und 240 mg Kalium-tert.-butylat in je 15 ccm tert.-Butylalkohol und rührte 20 Min. unter Sauerstoff. Nach üblicher Aufarbeitung wurde acetyliert und der Rückstand mit Petroläther/1% Äther an 30 g Al₂O₃ chromatographiert. Man erhielt 196 mg Pregnenolonacetat (77%), nach dreimaliger Kristallisation aus Methanol Schmp. 143–145°. $[\alpha]_D^{25}$: +20.6° ($c = 1.24$, in Äthanol).



175 mg Pregnenolonacetat wurden 30 Min. im Gemisch mit 9 ccm Methanol, 0.9 ccm Wasser und 170 mg Kaliumcarbonat gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 152 mg Pregnenolon. Kristalle aus Methanol, Schmp. 180–183°. $[\alpha]_D^{25}$: +26.0° ($c = 1.20$, in Äthanol).



b) Die Lösung von 132 mg 6a in 9 ccm tert.-Butylalkohol wurde mit 135 mg gepulvertem Kaliumhydroxid, die sich nicht ganz lösten, 30 Min. unter Sauerstoff gerührt. Nach üblicher

Aufarbeitung und Chromatographie mit Benzol/Petroläther (1:1) an 15 g Kieselgel erhielt man 98 mg *Pregnenolon* (78%). Kristalle aus Methanol, Schmp. 178–182°. $[\alpha]_D^{25}$: +26.3° ($c = 1.19$, in Äthanol).

c) Man vereinigte die Lösungen von 190 mg **6b** ($[\alpha]_D^{25}$: -66.2°, $c = 1.13$) und 220 mg *Kalium-tert.-butylat* in je 12 ccm *tert.-Butylalkohol* und rührte 25 Min. unter *Sauerstoff*. Nach üblicher Aufarbeitung und Acetylierung chromatographierte man den Rückstand mit Petroläther/1% Äther an 20 g Al_2O_3 und erhielt 130 mg *Pregnenolonacetat* (71%). Aus Methanol Schmp. 141–143°. $[\alpha]_D^{25}$: +18.3° ($c = 1.10$, in Äthanol).

(20*R,S*)-3 β -Acetoxy- Δ^5 -bisor-cholenaldehyd durch Epimerisierung von **6b**: 255 mg der natürlichen (20*S*)-Form von **6b** (NMR: H_3C-18 s δ 0.73 ppm; H_3C-19 s 1.03; H_3C-21 d 1.12 ($J = 6.8$ Hz); -CHO d 9.56 ($J = 3.4$ Hz)) wurden mit 260 mg *Kalium-tert.-butylat* in 50 ccm *tert.-Butylalkohol* unter Stickstoff 30 Min. gerührt. In einer anderen Probe trat nach weiteren 30 Min. keine Veränderung mehr ein. Man arbeitete in üblicher Weise auf, acetylierte und chromatographierte das Gleichgewichtsgemisch zur Abtrennung von etwas *Pregnenolonacetat* mit Petroläther/1% Äther an 20 g Al_2O_3 und erhielt 235 mg Kristalle (92%), die sich dünnschichtchromatographisch (System Petroläther/10% Äther, zweimal) vom Ausgangsmaterial nicht unterschieden (R_F 0.34) und kein *Pregnenolonacetat* (R_F 0.22) mehr enthielten. Man kristallisierte einmal aus Petroläther. $[\alpha]_D^{25}$: -55.6° ($c = 1.23$). NMR: neben den oben angegebenen Signalen stärkere für H_3C-18 s δ 0.69 ppm; H_3C-19 s 1.00; H_3C-21 d 1.03 ($J = 6.5$ Hz); -CHO d 9.53 ($J = 4.8$ Hz). Die genaue Vermessung der Aldehydgruppe ergab ein Verhältnis von (20*S*):(20*R*) wie 29:71. Demgegenüber hatte ein nach l. c.¹² dargestelltes Präparat ein Verhältnis von ca. 45:55.

Pregnenolonacetat (7) durch Abbau des 20-Epimerengemisches: Man vereinigte die Lösungen von 150 mg des oben beschriebenen Gemisches und 150 mg *Kalium-tert.-butylat* in je 10 ccm *tert.-Butylalkohol* und rührte 10 Min. unter *Sauerstoff*. Nach üblicher Aufarbeitung, Acetylierung und Chromatographie mit Petroläther/2% Äther an 14 g Al_2O_3 erhielt man 110 mg **7** (76%). Nach dreimaliger Kristallisation aus Methanol Schmp. 143–144°. $[\alpha]_D^{25}$: +20.3° ($c = 1.15$, in Äthanol).

(20*R,S*)-3 β -Acetoxy-5 α -bisor-cholenaldehyd (10): Zum Wittig-Reagens aus 1.84 g *Methoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* und 5.8 ccm einer 0.85 *m* *Butyllithium*-Lösung in 17 ccm *absol. THF* gab man bei Raumtemp. unter Stickstoff die Lösung von 470 mg 3 β -Hydroxy-5 α -pregnanon-(20) (**8**) in 10 ccm *THF* und rührte 30 Min. bei Raumtemp. und 2 Stdn. unter Rückfluß. Man ließ 14 Stdn. stehen und arbeitete mit Chloroform und Wasser auf. Der Rückstand wurde acetyliert und dann an 50 g Kieselgel mit Petroläther/10% Äther chromatographiert. Man erhielt 387 mg **9**, das nach einmaliger Kristallisation aus Petroläther aus etwa gleichen Teilen der *cis*- und *trans*-Form bestand¹⁵⁾.

NMR (CCl_4): H_3C-18 s δ 0.52 und s 0.57 ppm; H_3C-19 s 0.82; $H_3C-C=$ d 1.47 und d 1.51 ($J = 1$ bis 2 Hz); -OAc s 1.89; H_3C-O- s 3.39 und s 3.46; >CHOAc m 4.3 bis 4.7; =CH-O- m 4.64 und m 4.75.

Das Produkt wurde in 16 ccm *Dioxan* und 4 ccm 2*n* H_2SO_4 30 Min. bei 60° verseift. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie an 35 g Al_2O_3 erhielt man 251 mg **10** (45%, bez. auf **8**). Das Rohprodukt bestand nach dem NMR-Spektrum aus etwa gleichen Teilen der beiden Epimeren; durch wiederholte Kristallisation aus Petroläther wurde jedoch ein Epimeres (H_3C-18 s δ 0.65 ppm; H_3C-19 s 0.79; H_3C-21 d 1.00 ($J = 6$ Hz); -OAc s 1.98; >CHOAc m 4.5 bis 4.9; -CHO d 9.50 ($J = 5$ Hz)) gegenüber dem anderen (δ 0.69, 0.81, 1.09 ($J = 6$ Hz), 1.98, 4.5 bis 4.9, 9.54 ($J = 3$ Hz) ppm) angereichert. Nach einer Kristallisation aus Petroläther $[\alpha]_D^{25}$: +4.5° ($c = 1.29$), nach weiteren drei Kristallisationen $[\alpha]_D^{25}$: +6.5° ($c = 1.45$). Schmp. 134–145°.

$C_{24}H_{38}O_3$ (374.6) Ber. C 76.96 H 10.23 Gef. C 76.99 H 10.24

5 α -Pregnanolonacetat: Die Lösungen von 79 mg rohem *Epimerengemisch* **10** und 80 mg *Kalium-tert.-butylat* in je 5 ccm tert.-Butylalkohol wurden vereinigt und 10 Min. unter *Sauerstoff* gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung, Reacetylierung und Chromatographie an 8 g Al₂O₃ erhielt man 63 mg **8** (R = COCH₃) (83%). Aus Methanol Schmp. 145–146°. $[\alpha]_D^{25}$: +74.3° (*c* = 1.15).

C₂₃H₃₆O₃ (360.5) Ber. C 76.62 H 10.07 Gef. C 76.55 H 9.91

5 α - Δ^7 -Pregnenolonacetat (12): Die Lösungen von 180 mg β -Acetoxy-5 α - Δ^7 -bisor-chole-*aldehyd* (**11**) ($[\alpha]_D^{25}$: -13.5°, *c* = 1.53) und 250 mg *Kalium-tert.-butylat* in je 11 ccm tert.-Butylalkohol wurden vereinigt und 20 Min. unter *Sauerstoff* gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Acetylierung erhielt man ein Produkt, das neben **12** (*R_F* im System Petroläther/20% Äther 0.37) noch eine in der Polarität mit **11** gleiche Verunreinigung enthielt (*R_F* 0.57), von der nur schwer durch Chromatographie an 20 g Al₂O₃ mit Petroläther/1 bis 5% Äther getrennt werden konnte. Man erhielt 105 mg **12** (61%), von denen die reinste Fraktion (50 mg) durch Kristallisation aus Methanol gereinigt wurde. Schmp. 162–165°. $[\alpha]_D^{25}$: +34.8° (*c* = 1.03) (l. c.^{16,18}) geben $[\alpha]_D$: +38 bzw. +39° an, vgl. dagegen l. c.¹⁹).

C₂₃H₃₄O₃ (358.5) Ber. C 77.05 H 9.56 Gef. C 77.03 H 9.52

Konfiguration an C-17 von Pregnenolon unter Versuchsbedingungen: 135 mg reines *Pregnenolon* ($[\alpha]_D^{25}$: +27.2°, *c* = 1.28, in Äthanol) wurden mit 135 mg *Kalium-tert.-butylat* in 20 ccm tert.-Butylalkohol 20 Min. bei Raumtemp. gerührt. Man arbeitet in üblicher Weise auf und kristallisierte zweimal aus Methanol. $[\alpha]_D^{25}$: +25.5° (*c* = 1.35, in Äthanol), d. h. 1% Epimerisierung unter Berücksichtigung von $[\alpha]_D$: -140° für 17 α -Pregnenolon.

Versuch mit Isobutyraldehyd: Die Lösungen von 114 mg *Isobutyraldehyd* und 300 mg *Kalium-tert.-butylat* in je 15 ccm tert.-Butylalkohol wurden vereinigt und 15 Min. unter *Sauerstoff* gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung überführte man das ganze Reaktionsprodukt in das *Dinitrophenylhydrazon*-Gemisch, das man dünnschichtchromatographisch im System Petroläther/40% Benzol (zweimal) kontrollierte. Nur wenig Substanz war beim *R_F*-Wert 0.31 des *Aceton-dinitrophenylhydrazons* nachzuweisen.

Versuch mit Cyclohexylaldehyd: Die Lösungen von 225 mg *Cyclohexylaldehyd* und 200 mg *Kalium-tert.-butylat* in je 15 ccm tert.-Butylalkohol wurden vereinigt und 10 Min. unter *Sauerstoff* gerührt. Aufarbeitung und Dünnschichtchromatographie wie oben zeigten nur relativ wenig Substanz beim *R_F*-Wert 0.20 des *Cyclohexanon-dinitrophenylhydrazons*.

Benzophenon aus Diphenylacetaldehyd: Die Lösungen von 200 mg *Diphenylacetaldehyd* und 210 mg *Kalium-tert.-butylat* in je 7.5 ccm tert.-Butylalkohol wurden vereinigt und 20 Min. unter *Sauerstoff* gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung chromatographierte man das Produkt mit Petroläther an 2 g Al₂O₃ und destillierte den Rückstand an der Ölpumpe in ein Kugelrohr. Ausb. 165 mg *Benzophenon* (89%), Schmp. 47.5°. Gaschromatographisch identisch mit authent. Material.

Acetophenon aus Hydratropaaldehyd: Die Lösungen von 270 mg *Hydratropaaldehyd* und 350 mg *Kalium-tert.-butylat* in je 25 ccm tert.-Butylalkohol wurden vereinigt und 15 Min. unter *Sauerstoff* gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung überführte man das *Acetophenon* in das *Dinitrophenylhydrazon*. 470 mg rote Nadeln (79%). Aus Dioxan Schmp. 248–249°.

Einen analogen Versuch arbeitete man mit 50 ccm Wasser auf, dem 2 ccm 1*n* NaOH zugesetzt waren. Die wäßr. Phase wurde nochmals mit Äther gewaschen, mit 1*n* HCl genau neutralisiert und die *Ameisensäure* nach l. c.²⁰ mit Sublimat gravimetrisch bestimmt. Man erhielt 721 mg Hg₂Cl₂, das entspricht 70.3 mg *Ameisensäure* (76%).

²⁰⁾ H. Bauer und H. Moll, Die organische Analyse, 4. Aufl., S. 290, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig KG, Leipzig 1960. [346/66]