

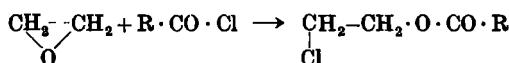
42. Friedrich Boberg und Georg Richard Schultze: Über die Umsetzungen von Carbaminsäurechlorid mit sauerstoffhaltigen Ringverbindungen I*)

[Aus dem Institut für Erdölforschung Hannover]

(Eingegangen am 13. Dezember 1954)

Es wurden die Umsetzungen von Epoxyden, Trimethylenoxyd, Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran mit Carbaminsäurechlorid untersucht. Epoxyde und Trimethylenoxyd liefern je nach Wahl der Reaktionsbedingungen die zugehörigen Chlorhydrine, die Carbaminsäureester und Allophansäureester der Chlorhydrine; aus Tetrahydrofuran und Carbaminsäurechlorid entsteht der Allophansäureester des 4-Chlor-butanol; Tetrahydropyran reagiert nicht mit Carbaminsäurechlorid.

Wie E. L. Gustus und P. G. Stevens¹⁾ erstmalig beschrieben haben, kann der Äthylenoxyd-Ring mit Säurechloriden unter Bildung der Ester des Äthylen-chlorhydrins aufgespalten werden:



Auch Derivate der Kohlensäure reagieren in gleicher Weise. Nach M. S. Malinowski²⁾ und N. M. Medjanewa³⁾ entstehen aus Epoxyden und Phosgen ($\text{R} = \text{Cl}$) leicht die Chlorameisensäure-ester der entsprechenden Chlorhydrine; nach A. Pechukas³⁾ können auch Chlorameisensäure-ester ($\text{R} = \text{OR}$) und Epoxyde in Gegenwart von Pyridin als Katalysator zur Reaktion gebracht werden, wobei β -Chlor-äthylcarbonate erhalten werden.

Wir erwarteten deshalb, daß aus Epoxyden und Carbaminsäurechlorid ($\text{R} = \text{NH}_2$) die Carbaminsäure-ester der entsprechenden Chlorhydrine entstehen würden. Setzt man jedoch äquimolekulare Mengen eines Epoxyds mit Carbaminsäurechlorid um, so kann der erwartete Carbaminsäure-ester nur in mäßiger Ausbeute isoliert werden; daneben treten das dem Epoxyd zugehörige Chlorhydrin und der Allophansäure-ester dieses Chlorhydrins neben höher schmelzenden, wasserlöslichen Produkten auf. Durch Wahl der Reaktionsbedingungen ist es möglich, die Ausbeuten an den genannten Reaktionsprodukten zu verändern. Wir untersuchten die Umsetzungen von Carbaminsäurechlorid mit Äthylenoxyd, Cyclohexenoxyd und Epichlorhydrin in ätherischer Lösung. Aus dem Epoxyd (I) und Carbaminsäurechlorid (II) entsteht zunächst in glatter Reaktion das Chlorhydrin (III), dabei tritt der stechende Geruch der Cyansäure (IV) auf.

Carbaminsäurechlorid reagiert mit Epoxyden also in gleicher Weise wie die *N*-substituierten Carbaminsäurechloride. Nach W. Siefken⁴⁾ kann man

*) Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung eines Refraktometers.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 55, 383 [1933].

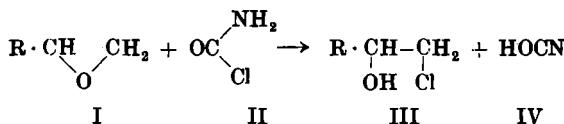
²⁾ J. allg. Chem. (russ.) 28 (85), 221 [1953]; C. 1953, 5321.

³⁾ Amer. Pat. 2518058 [1950]; C. A. 1951, 1624e.

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 562, 81 [1949].

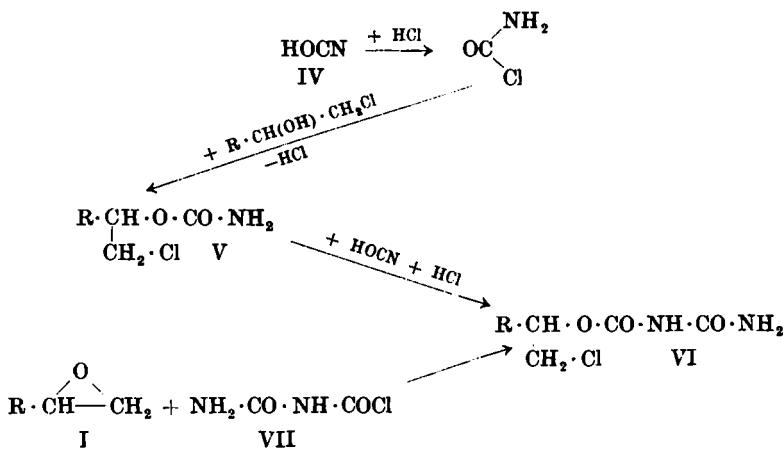
Isocyanate dadurch erhalten, daß *N*-substituierten Carbaminsäurechloriden mittels Derivaten des Äthyleneoxyds Chlorwasserstoff entzogen wird.

Der Ring des Epichlorhydrins öffnet sich in der Weise, daß der sekundäre Alkohol gebildet wird, was durch Vergleich der physikalischen Daten des Reaktionsproduktes mit denen des 1.3-Dichlor-2-oxy-propans nachgewiesen wurde. Das Reaktionsprodukt aus Carbaminsäurechlorid und Cyclohexen-oxyd ist *trans*-2-Chlor-cyclohexanol.



Während nach F. Wöhler und J. Liebig⁵⁾ aus Cyansäure und Alkoholen Urethane entstehen können, setzen sich die Chlorhydrine mit der Cyansäure unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht weiter um. So wurde die Reaktionslösung von Epichlorhydrin mit Carbaminsäurechlorid einmal nach beendeter Umsetzung und im anderen Falle nach 7 tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur aufgearbeitet; es konnte keine Beeinträchtigung der Ausbeute an 1,3-Dichlor-2-oxy-propan festgestellt werden.

Dagegen entstehen aus den Chlorhydrinen mit Carbaminsäurechlorid auch in ätherischer Lösung glatt die Urethane⁶⁾, und zwar in guten Ausbeuten aus 1 Mol. Epoxyd und 2 Moll. Carbaminsäurechlorid.



Da Gemische von Cyansäure und Chlorwasserstoff wie Carbaminsäurechlorid zu reagieren vermögen⁷⁾, kann man auch so vorgehen, daß man in die Reaktionslösung von 1 Mol. Carbaminsäurechlorid mit 1 Mol. Epoxyd

5) Liebigs Ann. Chem. 54, 370 [1845]; siehe auch Methoden der organischen Chemie (Houben Weyl), Bd. 8, 141, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

⁶⁾ Zur Umsetzung von Carbaminsäurechlorid mit Alkoholen siehe Methoden der organischen Chemie (Houben Weyl), Bd. 8, 143, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952; Chem. Reviews 51, 474 [1952]. ⁷⁾ L. Gattermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1117 [1899].

Chlorwasserstoff einleitet und sie dann stehen läßt. Es genügt auch ein kleiner Überschuß an Carbaminsäurechlorid, um die Carbaminsäureester (V) zu erhalten, da die neben dem Chlorhydrin (III) gebildete Cyansäure (IV) mit dem stets nachgelieferten Chlorwasserstoff weiter reagieren kann.

Schließlich entstehen die Urethane aus 1 Mol. Epoxyd und 1 Mol. Carbaminsäurechlorid in sehr guten Ausbeuten, wenn man zur ätherischen Reaktionslösung ein Stückchen wasserfreies Aluminiumchlorid gibt.

Auch die Urethane (V) vermögen mit Gemischen von Cyansäure und Chlorwasserstoff weiter zu reagieren⁸⁾; diese Umsetzungen verlaufen jedoch bedeutend langsamer als die mit den Chlorhydrinen. Die Ausbeuten an Allophan-säureestern (VI) betragen etwa 30 % d.Th., wenn ätherische Lösungen der Urethane mit äquimolekularen Mengen Cyansäure und Chlorwasserstoff 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen bleiben. Am einfachsten verfährt man in der Weise, daß man die ätherischen Reaktionslösungen von 1 Mol. Epoxyd mit 2 Moll. Carbaminsäurechlorid stehen läßt; an Nebenprodukten treten unschmelzbare Polymerisationsprodukte der Cyansäure auf, die jedoch von den Allophanaten leicht durch Umkristallisieren aus Wasser oder Methanol abgetrennt werden können. Diese Umsetzungen besitzen auch präparatives Interesse, da die untersuchten Urethane des 2-Chlor-äthanols, 1,3-Dichlor-isopropanols und *trans*-2-Chlor-cyclohexanols nach der Methode von G. Schroeter und M. Lewinski⁹⁾ mit Thionylchlorid in benzolischer Lösung nur in höchst unbefriedigender Weise in die entsprechenden Allophanate zu überführen sind. Die Allophansäureester (VI) der Chlorhydrine treten bei allen diskutierten Umsetzungen in mehr oder minder großen Mengen als Nebenprodukte auf, auch dann, wenn die Reaktionslösungen sofort nach der Umsetzung aufgearbeitet werden. Außer auf dem beschriebenen Weg über die Urethane entstehen sie aus den Epoxyden und Allophansäurechlorid (VII), das schon bei 30° leicht aus 2 Moll. Carbaminsäurechlorid unter Chlorwasserstoff-Abspaltung gebildet wird¹⁰⁾.

Wie der sauerstoffhaltige Dreiring (Epoxyde) verhält sich auch der sauerstoffhaltige Vierring; das bisher Gesagte gilt auch für die Umsetzungen von Carbaminsäurechlorid mit Trimethylenoxyd.

Anders liegen die Verhältnisse beim sauerstoffhaltigen Fünfring. Tetrahydrofuran reagiert unter analogen Reaktionsbedingungen nicht mit Carbaminsäurechlorid; auch nach längerem Kochen der Reaktionspartner in ätherischer Lösung war weder das Urethan noch das Allophanat des 4-Chlorbutanols nachzuweisen. Läßt man dagegen eine Lösung von Carbaminsäurechlorid in Tetrahydrofuran stehen, so setzt unter Erwärmung der Lösung nach einiger Zeit die Reaktion ein, und das Allophanat des 4-Chlorbutanols wird in guter Ausbeute gebildet, wie wir unabhängig von O. Moldenhauer und G. Trautmann¹¹⁾ fanden. Die Zugabe katalytisch wirksamer Mengen Zinkchlorid bewirkt eine Verbesserung der Ausbeute an Allophansäure-ester.

⁸⁾ Siehe dazu Chem. Reviews 51, 478 [1952].

⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2171 [1893].

¹⁰⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 238961 [1911]; C. 1911 II, 1285.

¹¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 580, 174 [1953], siehe dortige Anm. 30.

Ob diese Reaktion über das Allophansäurechlorid als Zwischenprodukt verläuft konnte bisher nicht entschieden werden. Es ist auch durchaus möglich, daß der Carbaminsäure-ester des 4-Chlor-butanol als Zwischenprodukt zu formulieren ist, da Lösungen dieses Urethans in Tetrahydrofuran mit Carbaminsäurechlorid bedeutend mehr Allophansäure-ester liefern, als wenn unter gleichen Reaktionsbedingungen nur der cyclische Äther mit dem Chlorid der Carbaminsäure zur Reaktion gebracht wird.

Die Aufspaltung des sauerstoffhaltigen Sechsringes mit Carbaminsäurechlorid gelang bisher nicht. Auch nach längerem Erhitzen von Tetrahydropyran mit Carbaminsäurechlorid konnten nur Polymerisationsprodukte des Säurechlorids nachgewiesen werden. Ebenso waren bisher alle Versuche erfolglos, die genannten sauerstoffhaltigen Ringverbindungen mit dem Bromid der Cyansäure aufzuspalten.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung der Epoxyde und des Trimethylenoxyds mit Carbaminsäurechlorid

Apparatur: Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler mit Trockenrohr.

a) Mol.-Verhältnis 1:1; Gewinnung des Chlorhydrins: Zu einer Lösung von 0.2 Mol Epoxyd oder Trimethylenoxyd in 100 ccm absol. Äther werden unter Röhren und Eiskühlung 0.2 Mol Carbaminsäurechlorid¹²⁾, in 70 ccm Äther gelöst, langsam zugegeben, so daß die Lösung nicht zum Sieden kommt. Man läßt die Reaktionslösung 30 Min. stehen, schüttelt sie mit 100 ccm Eiswasser, dann mit 5-proz. Natriumcarbonatlösung durch, bis das Waschwasser alkalisch reagiert, und trocknet die äther. Lösung mit Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Chlorhydrin durch Vakuumdestillation abgetrennt. Aus dem Destillationsrückstand werden das Urethan und Allophanat durch Vakuumdestillation oder Kristallisation gewonnen.

b) Mol.-Verhältnis 1:1; Gewinnung des Urethans des Chlorhydrins: 0.2 Mol Epoxyd werden mit 0.2 Mol Carbaminsäurechlorid, wie unter a) beschrieben, umgesetzt. Man gibt zur Reaktionslösung ein Stückchen wasserfreies Aluminiumchlorid (etwa 1 g) oder leitet trockenen Chlorwasserstoff ein und läßt sie dann bei Zimmertemperatur stehen. Nach einer Woche wird die Lösung mit Wasser und Natriumcarbonatlösung wie unter a) behandelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt das Urethan als Öl, das beim Abkühlen kristallin erstarrt.

c) Mol.-Verhältnis 1:2; Gewinnung des Urethans des Chlorhydrins: Zu einer Lösung von 0.2 Mol Epoxyd in 100 ccm Äther wird unter Röhren langsam eine Lösung von 0.4 Mol Carbaminsäurechlorid in 100 ccm Äther gegeben. Die Reaktionslösung wird anschließend $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler erhitzt und dann mit 100 ccm Eiswasser durchgeschüttelt. Man filtriert das ausgefallene Reaktionsprodukt ab und gewinnt daraus durch Umkristallisieren das Allophanat des Chlorhydrins. Das ätherische Filtrat wird, wie unter b) beschrieben ist, weiter aufgearbeitet.

d) Mol.-Verhältnis 1:2; Gewinnung des Allophanats des Chlorhydrins: 0.2 Mol Epoxyd werden mit 0.4 Mol Carbaminsäurechlorid wie unter c) umgesetzt. Die Reaktionslösung bleibt bei Zimmertemperatur stehen. Nach 14 Tagen filtriert man das ausgefallene Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit Äther und gewinnt daraus durch Umkristallisieren das reine Allophanat. Aus dem äther. Filtrat wird das Urethan wie unter b) isoliert.

e) Umsetzung der Epoxyde mit Allophansäurechlorid: 0.3 Mol Carbaminsäurechlorid werden in einem mit Trockenrohr versehenen Kolben solange auf 30° erwärmt, bis die Gewichtsabnahme 5.5 g beträgt; zur Aufschämmung des pulverisierten

¹²⁾ H. Hopf u. H. Ohlinger, Angew. Chem. 61, 181 [1941].

Reaktionsproduktes in 100 ccm Äther wird unter Rühren eine Lösung von 0.15 Mol Epoxyd in 50 ccm Äther gegeben. Anschließend erhitzt man 1 Stde. am Rückflußkühler, saugt das feste Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit Äther und kristallisiert es um.

Äthylenoxyd

2-Chlor-äthanol: Nach a) Ausb. 50% d.Th., Sdp.₁₂ 56° (die schlechte Ausbeute ist auf die beachtliche Löslichkeit des Chlorhydrins in Wasser zurückzuführen); Sdp.₇₆ 128–129°; Lit.: Sdp.₇₆ 128.6°¹⁸).

Urethan des 2-Chlor-äthanols: Nach a) durch Vakuumdestillation abgetrennt, Ausb. 8% d.Th.; nach b) mit wasserfreiem AlCl_3 , Ausb. 60% d.Th.; nach c) Ausb. 77% d.Th.; nach d) Ausb. 24% d.Th.; nach 3 maligem Umkristallisieren aus Benzol schmilzt das Urethan bei 72–73°; Lit.: Schmp. 76°¹⁴.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}$ (123.5) Ber. C 29.16 H 4.90 Cl 28.70 Gef. C 29.41 H 5.05 Cl 28.83

Allophanat des 2-Chlor-äthanols, jeweils aus Wasser umkristallisiert, nach a) Ausb. 2% d.Th.; nach c) Ausb. 0.5% d.Th.; nach d) Ausb. 47% d.Th.; nach e) Ausb. 39% d.Th.; Schmp. 183° (2 mal aus Methanol umkrist.); Lit.: Schmp. 181–182°¹⁵.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ (168.6) Ber. C 28.84 H 4.24 Gef. C 29.03 H 4.32

Cyclohexenoxyd¹⁶)

trans-2-Chlor-cyclohexanol: Nach a) Ausb. 79% d.Th., Sdp.₁₀ 73–74°; Schmp. 29° (aus Benzol/Normalbenzin umkrist.), n_D^{20} 1.4831; Lit.: (*trans*-Verb.) Schmp. 29°, n_D^{20} 1.4832¹⁷.

Urethan des *trans*-2-Chlor-cyclohexanols: Das Urethan ist in Äther schwer löslich; nach beendeter Reaktion wird das ausgefallene Urethan abgesaugt und mit Äther gewaschen; das äther. Filtrat wird wie angegeben aufgearbeitet.

Nach b) mit wasserfreiem AlCl_3 , Ausb. 99% d.Th.; nach c) Ausb. 87% d.Th.; nach d) Ausb. 23% d.Th. (zum Reaktionsgemisch werden weitere 150 ccm Äther gegeben, nach 7 Tagen saugt man das ausgefallene Reaktionsprodukt (vornehmlich Urethan, 25 g) ab und arbeitet das äther. Filtrat nach weiteren 7 Tagen wie beschrieben auf; aus dem abgesaugten Reaktionsprodukt können durch Extraktion mit Äther und Umkristallisieren aus Methanol 8 g reines Urethan isoliert werden); Schmp. 147° (3 mal aus Benzol umkrist.).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$ (177.6) Ber. C 47.33 H 6.81 Gef. C 47.61 H 6.84

Allophanat des *trans*-2-Chlor-cyclohexanols: Nach a) aus dem Destillationsrückstand durch Auskochen mit Cyclohexan, Ausb. 3% d.Th.; nach d) aus Methanol umkristallisiert, Ausb. 29% d.Th. (siehe dazu unter d) Urethan des 2-Chlor-cyclohexanols); nach e) aus Methanol umkristallisiert, Ausb. 47% d.Th.; Schmp. 189° (3 mal aus Methanol umkristallisiert).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ (220.7) Ber. C 43.54 H 5.94 Gef. C 43.72 H 6.02

Epichlorhydrin

1,3-Dichlor-2-oxy-propan: Nach a) Ausb. 79% d.Th.; über eine Füllkörperkolonne mit 20 theoret. Böden (bei Atmosphärendruck mit Methylcyclohexan/*n*-Heptan getestet) i. Vak. destilliert, Sdp.₁₁ 66°, n_D^{20} 1.4830, n_D^{34} 1.4768; das IR-Spektrum war mit demjenigen des 1,3-Dichlor-2-oxy-propan identisch (Präparat der Fa. Riedel-de Haen AG. durch Vakuumdestillation über eine Füllkörperkolonne weiter gereinigt, n_D^{20} 1.4770); Lit.: Sdp.₁₆ 69–70°¹⁸), n_D^{34} 1.4729¹⁸).

¹⁸) J. Timmermans, Physicochemical constants of pure organic compounds, 507, Elsevier Publishing Inc. New York 1950.

¹⁴) R. D. Haworth, A. H. Lamberton u. D. Woodcock, J. chem. Soc. [London] 1947, 178. ¹⁵) Dtsch. Reichs-Pat. 387983 [1924]; C. 1924 II, 403.

¹⁶) Org. Syntheses 2, 159 [1948].

¹⁷) P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. 57, 224 [1935].

¹⁸) H. Schlenk u. B. Lamp, J. Amer. chem. Soc. 73, 5493 [1951].

Urethan des 1,3-Dichlor-2-oxy-propans: Nach a) aus dem Destillationsrückstand durch Auskochen mit Cyclohexan, Ausb. 3% d.Th.; nach b) mit 0.2 Mol HCl, Ausb. 93% d.Th.; nach c) Ausb. 96% d.Th.; nach d) Ausb. 60% d.Th.; Sdp.₃ 110 bis 112°, Schmp. 82° (3mal aus Benzol umkrist.).

$C_4H_8O_2NCl_2$ (172.0) Ber. C 27.93 H 4.10 Gef. C 28.36 H 4.18

Allophanat des 1,3-Dichlor-2-oxy-propans: Nach a) aus dem in Cyclohexan unlöslichen Rückstand durch Extraktion mit Methanol, Ausb. 0.2% d.Th.; nach c) Ausb. 0.3% d.Th. (aus Methanol umkrist.); nach d) Ausb. 38% d.Th. (aus Methanol umkrist.); nach e) Ausb. 72% d.Th. (aus Methanol umkrist.); Schmp. 189° (3mal aus Methanol umkrist.); Lit.: Schmp. 182°¹⁹.

$C_5H_8O_3N_2Cl_2$ (215.0) Ber. C 27.93 H 3.75 Gef. C 28.16 H 3.77

Trimethylenoxyd²⁰)

3-Chlor-propanol: Nach a) Ausb. 45% d.Th. (die schlechte Ausbeute ist auf die beachtliche Löslichkeit des Chlorhydrins in Wasser zurückzuführen); Sdp.₁₄ 63–64°, n_D^{20} 1.4440; Lit.: Sdp.₁₆ 63–64°²¹), n_D^{20} 1.4485²¹.

Urethan des 3-Chlor-propanols: Nach a) aus dem Destillationsrückstand durch Umkristallisieren aus Benzol; Ausb. 13% d.Th.; nach b) mit wasserfreiem $AlCl_3$, Ausb. 90% d.Th.; nach c) Ausb. 95% d.Th.; nach d) Ausb. 25% d.Th.; Schmp. 62° (aus Benzol umkrist.); Lit.: Schmp. 62°²²).

$C_4H_8O_2NCl$ (137.6) Ber. C 34.92 H 5.86 Gef. C 35.40 H 5.92

Allophanat des 3-Chlor-propanols: Nach d) aus Wasser umkristallisiert, Ausb. 51% d.Th.; nach e) Ausb. 53% d.Th.; Schmp. 166° (aus Methanol umkrist.); Lit.: Schmp. 166°²²).

$C_5H_8O_3N_2Cl$ (180.6) Ber. C 33.25 H 5.02 Gef. C 33.37 H 4.96

4-Chlor-n-butyl-urethan: Zu 55 g 4-Chlor-n-butanol in 150 ccm Äther gibt man unter Rühren eine Lösung von 40 g Carbaminsäurechlorid in 150 ccm Äther, wobei das Reaktionsgemisch zum Sieden kommt. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Stde. am Rückflusskühler erhitzt. Beim Kühlen kristallisieren 34 g Urethan aus; aus dem äther. Filtrat werden nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Verreiben des Rückstands mit Äther weitere 31 g gewonnen. Ausb. 86% d.Th., Schmp. 73–75°; nach 3 maligem Umkristallisieren aus wäsr. Methanol (50-proz.) schmilzt das Urethan bei 75°; Lit.: Schmp. 74°²³).

4-Chlor-n-butyl-allophanat: 120 g Carbaminsäurechlorid werden zu 175 g Tetrahydrofuran (über Natrium destilliert) gegeben. Nach Zugabe einer Spatelspitze Zinkstaub, die sofort in Lösung geht, bleibt die Lösung stehen. Sie erwärmt sich allmählich, so daß schließlich gekühlt werden muß; nach 1/2 Stde. setzt Kristallabscheidung ein. Nach 24 Stdn. reagiert die überstehende Lösung nicht mehr mit Wasser. Man versetzt nun das Reaktionsgemisch mit 500 ccm Eiswasser, filtriert den Kristallbrei ab und wäscht den Filterrückstand mit Wasser. Ausb. 120 g (81% d.Th.), Ausb. ohne Katalysator ($ZnCl_2$) 72% d.Theorie.

Aus 4-Chlor-n-butyl-urethan: Zu 16 g Urethan in 25 ccm Tetrahydrofuran (über Natrium destilliert) werden 8 g Carbaminsäurechlorid gegeben. Nach 3 tägigen Stehenlassen wird mit 250 ccm Wasser versetzt, abgesaugt und der Filterrückstand mit Wasser gewaschen. Ausb. 15 g (77% d.Th.), Schmp. 162° (aus Methanol).

$C_6H_{11}O_3N_2Cl$ (194.6) Ber. C 37.03 H 5.70 Gef. C 37.21 H 5.90

¹⁹) H. K. Sen u. C. Barat, Quart. J. Indian chem. Soc. 22, 77 [1925]; siehe Chem. Reviews 51, 488 [1952]. ²⁰) Org. Syntheses 29, 92 [1949].

²¹) Y. K. Your'ev, G. P. Mikhailovskij u. S. Z. Shapiro, J. gen. Chem. 19, 2217 [1949]; C. A. 1950, 4460b.

²²) A. W. Dox u. L. Yoder, J. Amer. chem. Soc. 45, 762 [1923].

²³) R. D. Haworth, A. H. Lamberton u. D. Woodcock, J. chem. Soc. [London] 1947, 179.