

KARL-DIETRICH GUNDERMANN und RAINER THOMAS

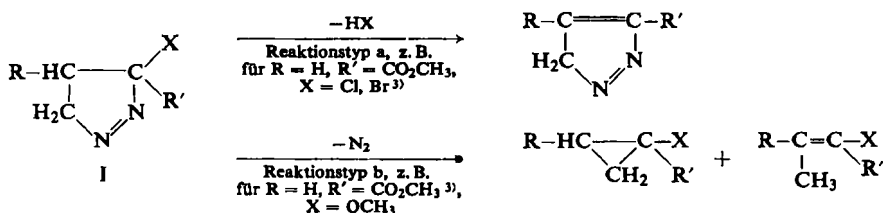
Über Mercapto-acrylsäure-Derivate, VII¹⁾Der Einfluß von Thioäthergruppen auf die Stabilisierung von Δ^1 -Pyrazolin-carbonsäure-(3)-Derivaten

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 21. Dezember 1959)

3-Alkylmercapto- Δ^1 -pyrazolin-carbonsäure-(3)-ester, die leicht aus α -Alkylmercapto-acrylsäureestern und Diazomethan entstehen, spalten schon bei Raumtemperatur Mercaptan zu Pyrazol-carbonsäure-(3)-estern, oberhalb von 50° dagegen Stickstoff ab, wobei Gemische aus 1-Alkylmercapto-cyclopropan-carbonsäure-(1)-estern und α -Alkylmercapto-crotonsäureestern erhalten werden. Die aus α -Alkylmercapto-acrylnitrilen und Diazomethan erhalten Pyrazolin-derivate ergeben nur die unter N_2 -Abspaltung verlaufende Stabilisierungsreaktion.

Zahlreiche Untersuchungen über Pyrazoline (vgl. die Zusammenfassung von T. L. JACOBS²⁾) haben gezeigt, daß Verbindungen vom Typ I entweder — mehr oder minder leicht — beim Erhitzen in Pyrazolderivate übergehen, wobei der Substituent X als HX abgespalten wird (Reaktionstyp a), oder daß sie unter Stickstoff-Abspaltung Cyclopropanderivate und das nächsthöhere ungesättigte Homologe ergeben (Reaktionstyp b). Es hängt vor allem von dem Substituenten X ab, welcher der beiden „Stabilisierungswege“ eingeschlagen wird:



In keinem Falle wurde bisher beobachtet, daß bei einem und demselben Pyrazolin-derivat sowohl Reaktionstyp a als auch Reaktionstyp b in jeweils nennenswertem Umfang auftraten.

Dies wurde nun erstmals bei den 3-Alkylmercapto- Δ^1 -pyrazolin-carbonsäureestern vom Typ Ia gefunden.

Durch Addition von Diazomethan an α -Methylmercapto-acrylsäure-methylester⁴⁾ entstand sehr glatt der instabile Ester Ia, der bereits bei Raumtemperatur Methyl-

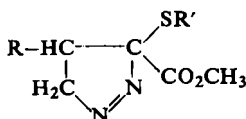
¹⁾ VI. Mitteil.: K.-D. GUNDERMANN und R. THOMAS, Chem. Ber. 92, 1503 [1959].

²⁾ In ELDERFIELD, Heterocyclic Compounds V, 45 ff., Verlag J. WILEY & SONS, New York 1957.

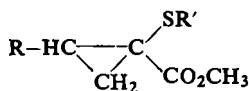
³⁾ L. N. OWEN und H. M. B. SOMADE, J. chem. Soc. [London] 1947, 1030.

⁴⁾ K.-D. GUNDERMANN und R. THOMAS, Chem. Ber. 91, 1330 [1958].

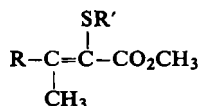
mercaptan abspaltete, wobei gleichzeitig Pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester auskristallisierte. Die Mercaptanabspaltung war nach 5–6 Tagen beendet; die Ausbeute an Pyrazolderivat betrug über 90% d. Th.



I (a-c)

a: R = H, R' = CH₃

II (a-c)

b: R = H, R' = C(CH₃)₃

III (a-c)

c: R = CH₃, R' = CH₃

Versuchte man, die Mercaptanabspaltung durch Erwärmen von Ia zu beschleunigen, so trat schon bei 50° langsame, bei 80–90° sehr stürmische Stickstoffentwicklung ein. Als Reaktionsprodukt wurde ein durch Destillation nicht zu trennendes Gemisch von 1-Methylmercapto-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester (IIa) und α-Methylmercapto-crotonsäure-methylester (IIIa) im Mengenverhältnis ca. 3:1 mit einer Gesamtausbeute von 75% d. Th. isoliert. Der Anteil von IIIa in dem Reaktionsprodukt ergab sich durch Umsetzung des letzteren mit Ammoniak: man erhielt in 20-proz. Ausbeute α-Methylmercapto-β-amino-buttersäure¹⁾; die nicht basischen Anteile aus dieser Umsetzung wurden mit Salzsäure zu der gut kristallisierenden 1-Methylmercapto-cyclopropan-carbonsäure-(1) verseift. Diese Säure konnte auch durch direkte saure Hydrolyse des Estergemisches IIa + IIIa gewonnen werden, denn die aus IIIa entstehende α-Methylmercapto-crotonsäure zerfällt dabei in Methylmercaptan und α-Keto-buttersäure bzw. deren Decarboxylierungsprodukte (vgl. l. c.⁵⁾), von denen die Cyclopropan-carbonsäure glatt abgetrennt werden kann. Der reine Ester IIa wurde aus der Säure mit Diazomethan dargestellt; daß er ein Cyclopropan-Derivat ist, geht aus der Bildung eines kristallinen Amids, dem Ausbleiben der Brom/Eisessig-Reaktion sowie aus dem IR-Spektrum (keine C=C-Doppelbindungsbande bei ca. 1600/cm; vgl. dazu das Spektrum von IIIa¹⁾) und dem Raman-Spektrum hervor, in welchem ebenfalls keine C=C-Doppelbindungsbande im Bereich 1600–1700/cm^{*}) auftritt.

Analog Ia verhält sich der entsprechende tert.-Butylmercapto-pyrazolinester Ib; offenbar wird also die Thioäthergruppe auch dann abgespalten, wenn ein weniger flüchtiges Mercaptan entsteht.

Der für die Darstellung von Ib angewandte α-tert.-Butylmercapto-acrylsäure-methylester zeigt auch ohne Stabilisator keine merkliche Polymerisationstendenz bei Raumtemperatur — im Gegensatz zum entsprechenden Methylmercapto- und Äthylmercapto-Derivat.

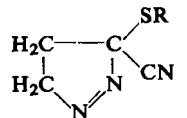
Beim 3-Methylmercapto-4-methyl-Δ¹-pyrazolinester Ic überwiegt zum Unterschied von Ia und Ib die Tendenz zur Ausbildung des Pyrazolsystems: Ic ergibt bei Raumtemperatur über 70%, bei 110–115° ca. 60% d. Th. 4-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester unter Mercaptanabspaltung; in letzterem Falle wurde durch Fraktionierung neben harzigen Produkten in 25-proz. Ausbeute ein Estergemisch

^{*}) Herrn Dr. G. BERGMANN vom Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie Dortmund (Direktor: Professor Dr. H. KAISER) danken wir sehr für die Aufnahme und Diskussion des Raman-Spektrums.

¹⁾ S. RUHEMANN und H. E. STAPLETON, J. chem. Soc. [London] 77, 1179 [1900].

erhalten, dessen S-Gehalt der Formel IIc bzw. IIIc entsprach, aus dem jedoch bisher durch Verseifung keine einheitlichen Produkte isoliert werden konnten.

Die den Estern entsprechenden Nitrile IV wiederum spalten schon bei Raumtemperatur langsam, bei 70–80° sehr lebhaft Stickstoff ab. Aus IVa erhielt man in 80-proz. Ausbeute ein Gemisch aus 1-Methylmercapto-cyclopropan-carbonsäure-(1)-nitril und (wahrscheinlich) α -Methylmercapto-crotonsäure-nitril; dabei war letzteres allerdings nur zu etwa 20% in dem Gemisch vorhanden, wie die Titration nach D. W. BREISING und Mitarb.⁶⁾ ergab. Analog verhielt sich das Benzylmercaptoderivat IVb.



IV (a, b)

a: R = CH₃b: R = CH₂·C₆H₅

Für die Darstellung der 1-Alkylmercapto-cyclopropan-carbonsäuren-(1) dürfte der Weg über die Addition von Diazomethan an die monomeren α -Alkylmercapto-acrylnitrile am zweckmäßigsten sein.

In bezug auf das Verhalten der Pyrazolin-carbonsäureester vom Typ I beim thermischen Abbau nehmen somit die drei Alkylmercapto-Derivate eine Mittelstellung zwischen den 3-Halogen- und den 3-Alkoxy-Derivaten ein.

Dem KULTUSMINISTERIUM DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Förderung dieser Untersuchung. Die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG stellte freundlicherweise α -Chlor-acrylsäureester zur Verfügung, wofür wir sehr zu Dank verpflichtet sind.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeines zur Darstellung und zum thermischen Abbau der Pyrazolin-Derivate Ia–c und IVa,b

Zur ätherischen Lösung des α -Alkylmercapto-acrylsäure- bzw. -crotonsäure-Derivates gab man unter Eiskühlung überschüss. ätherische Diazomethanlösung und ließ über Nacht stehen.

Die Lösungen wurden von meist geringen Mengen amorpher Produkte abfiltriert und i. Vak. bei 30° (Bad) vorsichtig eingedampft; die als hellgelbe Öle anfallenden Pyrazoline ließ man sogleich in einen mit Rückflußkühler versehenen, auf 80–115° (je nach Pyrazolinderiv.) erwärmten Kolben eintropfen. Die Tropfgeschwindigkeit wurde dabei so reguliert, daß die N₂-Abspaltung zügig, jedoch nicht zu stürmisch verlief. Es ist wesentlich, keine größeren Pyrazolinmengen zu erwärmen, weil dann nahezu Verpuffung eintritt. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch ca. 30 Min. auf dem Dampfbad bis zur Beendigung der Gasentwicklung erwärmt, der Rückstand anschließend fraktioniert.

1-Methylmercapto-cyclopropan-carbonsäure-(1) und Pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester aus Ia: 21.4 g frisch dest. α -Methylmercapto-acrylsäure-methylester⁴⁾ in 200 ccm Äther setzte man mit 200 ccm Diazomethan-Lösung (aus 25 g Nitrosomethylharnstoff (NMH)) zu Ia um (Ausb. prakt. quantitativ) und spaltete aus diesem, wie oben beschrieben, bei 90–100° N₂ ab. Die Fraktionierung ergab 19.8 g (84% d. Th.) eines Gemisches von 1-Methylmercapto-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester (IIa) und α -Methylmercapto-crotonsäure-methylester (IIIa) (ca. 3:1); Sdp.₁₅ 70–82°, n_D^{20} 1.4835, ber. S. 21.93, gef. S. 21.75.

15 g des Estergemisches wurden mit 50 ccm 20-proz. Salzsäure rückfließend zum Sieden erhitzt, bis eine homogene Lösung entstanden war (ca. 6 Stdn.). Zu Beginn der Verseifung trat

⁶⁾ Analytic. Chem. 21, 1073 [1949]; vgl. auch K.-D. GUNDERMANN und R. HUCHTING, Chem. Ber. 92, 423 [1959].

Methylmercaptanentwicklung auf. Nach Abdampfen i. Vak. blieb ein dickflüssiger Sirup, der bald kristallisierte. Man saugte scharf ab und kristallisierte die rohe *1-Methylmercaptocyclopropan-carbonsäure-(1)* (7.7 g, 60 % d. Th.) aus möglichst wenig warmer 20-proz. Salzsäure um. Schmp. 65–66°, Sdp._{0.2} 84–86°, R_F -Wert 0.90 (aufsteigend, Whatman-No. 1-Papier, Lösungsmittelgemisch n-Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:5)).

$C_5H_8O_2S$ (132.2) Ber. C 45.43 H 6.10 S 24.26 Gef. C 45.65 H 6.02 S 24.00 Äquiv.-Gew. 133 Mol.-Gew. 136 (nach RAST in Campher)

Farblose Prismen, leicht lösl. in Wasser und in allen organ. Lösungsmitteln, mäßig lösl. in konz. Salzsäure.

Methylester IIa: Aus der reinen Säure mit Diazomethan. Ausb. prakt. quantitativ. Sdp.₁₄ 74°, n_D^{20} 1.4823.

$C_6H_{10}O_2S$ (146.2) Ber. C 49.29 H 6.89 S 21.93 Gef. C 49.51 H 6.87 S 21.69

Raman-Spektrum des Methylesters IIa (Hauptlinien): 729 (3), 885 (2), 1011 (2sb), 1227 (5), 1297 (3), 1434 (3sb), 1740 (2b), 2850 (2), 2922 (8), 2955 (4), 3015 (5), 3695 (4).

Farbloses, esterartig riechendes Öl, mischbar mit allen organ. Lösungsmitteln. Brom/Eisessig-Reaktion negativ. Beim Behandeln mit konz. wäbr. Ammoniak bei Raumtemp. geht der Ester langsam in Lösung. Beim Eindampfen erhält man das *Amid*, farblose, sehr feine Prismen (aus Benzin), Schmp. 89°.

C_5H_9NOS (131.2) Ber. C 45.77 H 6.91 N 10.68 Gef. C 46.06 H 6.88 N 10.10

Pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester aus Ia: Durch Stehenlassen von rohem Ia bei Raumtemp. in einem mit einer geeigneten Vorlage zur Absorption des Mercaptans verbundenen Gefäß. Nach 1 Woche wurde scharf abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp.⁷⁾ 140°; weitere Identifizierung durch Verseifen zu *Pyrazol-carbonsäure-(3)*, Schmp. und Misch-Schmp.⁸⁾ 212°.

α -Methylmercapto- β -amino-buttersäure aus dem Gemisch IIa + IIIa: 3 g des rohen Ester-gemischs (vgl. oben) wurden ca. 24 Stdn. mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemp. umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab 0.6 g (20% d. Th.) *α -Methylmercapto- β -amino-buttersäure*¹⁾, R_F -Wert 0.64. Durch Verseifung der nichtbasischen Anteile aus dieser Umsetzung erhielt man 1.7 g (62% d. Th.) *1-Methylmercapto-cyclopropan-carbonsäure-(1)*.

1-tert.-Butylmercapto-cyclopropan-carbonsäure-(1)

α -Chlor- β -tert.-butylmercapto-propionsäure-methylester: Durch Zutropfen von 45 g *tert.-Butylmercaptan* unter Rühren zu 60 g frisch dest. *α -Chlor-acrylsäure-methylester*, der mit 2.3 g methanolfreiem Natriummethylat versetzt war; die Temp. wurde durch gelegentliches Kühlen auf 45–50° gehalten. Tags darauf nahm man mit Äther auf, wusch mit Wasser, trocknete mit Natriumsulfat und fraktionierte. Ausb. 68.7 g (65% d. Th.), Sdp._{0.4} 85–86°, Sdp._{0.2} 77–78°, n_D^{20} 1.4790.

$C_8H_{15}ClO_2S$ (210.7) Ber. Cl 16.83 S 15.22 Gef. Cl 16.81 S 14.73

α -tert.-Butylmercapto-acrylsäure-methylester: Aus 42 g *α -Chlor- β -tert.-butylmercapto-acrylsäure-methylester*, 26.2 g feingepulvertem Kaliumbromid, 22.2 g (30 ccm) Triäthylamin und 170 ccm Dimethylformamid analog *α -Methylmercapto-acrylester*⁴⁾. Ausb. 22.8 g (65% d. Th.), Sdp.₁₂ 92–93°, n_D^{20} 1.4795.

$C_8H_{14}O_2S$ (174.3) Ber. C 55.14 H 8.10 Gef. C 55.17 H 7.90

Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, mischbar mit den üblichen organ. Lösungsmitteln.

⁷⁾ K. v. AUWERS und F. KÖNIG, Liebigs Ann. Chem. 496, 252 [1932].

⁸⁾ H. v. PECHMANN und E. BURKARD, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3594 [1900].

1-tert.-Butylmercapto-cyclopropan-carbonsäure-(1): 8.6 g frisch dest. *α-tert.-Butylmercapto-acrylsäure-methylester* in 70 ccm Äther wurden mit 100 ccm äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 10 g NMH) zu *Ib* umgesetzt. Nach Stickstoff-Abspaltung bei 85–90° und Fraktionierung des Reaktionsproduktes erhielt man 7.0 g eines farblosen Öls, Sdp.₁₂ 83–85°, n_D^{20} 1.4803 (Gemisch aus *Ib* + *IIIb* (3:2), ermittelt durch Titration nach l. c.⁶⁾), das mit der 10fachen Menge eines Gemisches aus 2 Vol.-Tln. 20-proz. Natronlauge und 1 Vol.-Tl. Methanol 1 Stde. auf dem Dampfbad rückfließend erhitzt wurde. Man saugte von braunen Harzen ab, säuerte unter Eis/Kochsalz-Kühlung mit Salzsäure an und ätherte aus. Aus der Ätherschicht wurde die Säure mit Hydrogencarbonat extrahiert und aus dem Extrakt durch Wiederansäuern und Ausäthern gewonnen. Der Ätherrückstand wurde bei 0.2 Torr fraktioniert. Sdp. 93–94°, Ausb. 3.8 g (59% d. Th.), n_D^{20} 1.4955.

$C_8H_{14}O_2S$ (174.3) Ber. C 55.14 H 8.10 S 18.40

Gef. C 54.20 H 7.96 S 18.88 Äquiv.-Gew. 173

Farbloses, dickes Öl, das beim Abkühlen glasig erstarrte, jedoch nicht zur Kristallisation zu bringen war. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in organ. Lösungsmitteln.

Die saure Hydrolyse des rohen Estergemisches aus *Ib* ergab erheblich schlechtere Ausbeuten.

Pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester aus Ib: Durch 8tägiges Stehenlassen von rohem *Ib* bei Raumtemp. Ausb. 90% d. Th.

1-Methylmercapto-cyclopropan-carbonsäure-(1) aus α-Methylmercapto-acrylnitril: Aus 8 g frisch dest. *α-Methylmercapto-acrylnitril*⁹⁾ in 80 ccm Äther und *Diazomethan* (aus 12 g NMH) hergestelltes rohes *IVa* ließ man in einen auf 80–90° erhitzten Kolben eintropfen. Fraktionierung des verbleibenden Öls ergab 6.85 g (75% d. Th.) eines Gemisches von 1-Methylmercapto-cyclopropan-carbonsäure-(1)-nitril und *α-Methylmercapto-crotonsäure-nitril* (ca. 4:1), Sdp.₁₁ 67–69°, n_D^{20} 1.4900, gef. S 28.15 ber. S 28.30.

Durch 4 stdg. Erhitzen mit der 5fachen Menge Eisessig/Salzsäure (1:1) auf dem Dampfbad verseifte man zur Carbonsäure, die aus dem Vak.-Eindampfdruckstand des Hydrolysates mit Aceton extrahiert, durch Animpfen zur Kristallisation gebracht und aus 20-proz. Salzsäure umkristallisiert wurde. Ausb. 60% d. Th.

1-Benzylmercapto-cyclopropan-carbonsäure-(1): Das aus 11.5 g frisch dest. *α-Benzylmercapto-acrylnitril*¹⁰⁾ und *Diazomethan* (aus 11 g NMH) dargestellte rohe *IVb* ergab bei der wie oben durchgeführten N₂-Abspaltung 10.53 g (ca. 84% d. Th.) eines Gemisches von 1-Benzylmercapto-cyclopropan-carbonsäure-(1)-nitril und *α-Benzylmercapto-crotonsäure-nitril* (ca. 4:1), Sdp._{0.15} 104–106°, n_D^{20} 1.5678.

10 g des Gemisches wurden mit der 10fachen Menge Eisessig/Salzsäure 7 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Der Vak.-Eindampfdruckstand des Hydrolysates wurde mit Äther/Natriumhydrogencarbonatlösung aufgenommen; beim Ansäuern der wäßr. Phase schied sich rohe *1-Benzylmercapto-cyclopropan-carbonsäure-(1)* kristallin ab. Ausb. 5.55 g (50% d. Th.). Nach Umkrist. aus wenig Benzol oder Benzol/Petroläther farblose Prismen, Schmp. 132–133°.

$C_{11}H_{12}O_2S$ (208.3) Ber. C 63.43 H 5.81 S 15.36

Gef. C 63.50 H 5.77 S 15.17 Äquiv.-Gew. 208

Schwerlöslich in kaltem, mäßig in heißem Wasser, leicht lösl. in organ. Lösungsmitteln außer in Petroläther.

⁹⁾ K.-D. GUNDERMANN und R. THOMAS, Chem. Ber. **89**, 1263 [1956].

¹⁰⁾ K.-D. GUNDERMANN, Chem. Ber. **88**, 1432 [1955].

Umsetzung von α -Methylmercapto-crotonsäure-methylester mit Diazomethan: 10 g α -Methylmercapto-crotonsäure-methylester¹¹⁾ in 100 ccm Äther wurden mit 100 ccm äther. Diazomethanolösung (aus 10 g NMH) zu Ic umgesetzt.

a) 1 g des rohen Pyrazolinesters Ic wurden bei Raumtemp. stehengelassen. Unter Abspaltung von Methylmercaptan kristallisierte *4-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester* aus, der nach Beendigung der Mercaptanabspaltung abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wurde. Nach Umkrist. aus Methanol/Wasser 0.51 g (70% d. Th.), Schmp. 172°¹¹⁾.

b) 12 g Ic ließ man in einen auf 110–113° erwärmten Kolben eintropfen. Unter lebhafter Gasentwicklung (Methylmercaptan und N₂) kristallisierte sogleich *4-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-ester* aus. Nach Beendigung der Reaktion wusch man die Kristalle mit Petroläther. Es blieben 5.5 g des Pyrazolesters (57% d. Th.); nach Umkrist. aus Methanol/Wasser Schmp. 172°.

Der Rückstand des Petrolätherauszuges ergab bei der Fraktionierung 2.65 g eines bei 88–91°/15 Torr übergehenden Öls, S-Gehalt 20.66% (ber. für IIc bzw. IIIc 20.00%), n_D^{20} 1.4902; bei saurer Hydrolyse wurde Methylmercaptan abgespalten; aus dem Hydrolysat konnten keine definierten Produkte isoliert werden.

¹¹⁾ H. v. PECHMANN und E. BURKARD, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3590 [1900].

JOHANNES WÖLLNER

Neue Kondensationsprodukte des Methyläthylketons mit Formaldehyd

Aus dem Forschungslaboratorium der Chemischen Werke der Rheinpreußen AG für Bergbau und Chemie in Moers-Meerbeck
(Eingegangen am 18. Dezember 1959)

Bei der Kondensation von Methyläthylketon mit Paraformaldehyd nach S. OLSEN¹⁾ bleibt die Ketogruppe nicht erhalten. Von den Reaktionsprodukten konnten das Diformal des 5-Methyl-3.3.5-trimethylol-tetrahydropyranois-(4)(I), daneben das Formal des 5-Methyl-3.3-dimethylol-tetrahydropyranons-(4)(II) isoliert werden. 1.1.3.3-Tetramethylol-butanon-(2) (VIII), das als Zwischenprodukt der Reaktion in Frage kommt, wurde synthetisiert.

Nach S. OLSENS¹⁾ Verfahren der erschöpfenden Hydroxymethylierung des Acetons mit überschüssigem Paraformaldehyd in Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure entsteht in einer nicht näher bekannten Reaktionsfolge als alleiniges Endprodukt das Bis-formal der sog. „Anhydroenneaheptose“. Eine Reduktion der Ketogruppe findet dabei nicht statt. Über entsprechende Versuche zur erschöpfenden Hydroxymethylierung des Methyläthylketons unter den gleichen Reaktionsbedingungen ist bisher nichts bekannt geworden. Wohl haben u. a. I. R. ROACH, H. WITTCOFF und S. E. MILLER²⁾ Kondensationen von Methyläthylketon mit überschüssigem Form-

¹⁾ S. OLSEN, Chem. Ber. 88, 205 [1955]; S. OLSEN und Mitarbb., ebenda 92, 1072 [1959].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 69, 2651 [1947].