

## ULRICH SCHRÄPLER und KLAUS RÜHLMANN

Über die Umsetzung von Säurederivaten und Halogensilanen  
mit Alkalimetallen, III<sup>1)</sup>

**Die Synthese von cyclischen Acyloinen  
aus Dicarbonsäureestern durch Darstellung und Hydrolyse  
der Bis-trimethylsiloxy-cycloalkene**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)  
und dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

(Eingegangen am 13. Dezember 1963)

Fünf-, sechs- und zehngliedrige 1.2-Bis-trimethylsiloxy-cycloalkene werden aus Dicarbonsäureestern, Trimethylchloresilan und Natrium synthetisiert und durch saure Hydrolyse in die entsprechenden cyclischen Acyloine oder durch Umsetzung mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in die entsprechenden 2.4-Dinitro-phenylosazone übergeführt. Aus Sebacinsäureestern entsteht als Nebenprodukt 1.2.11.12-Tetrakis-trimethylsiloxy-cycloeikosdien-(1.11). Die Silylierung des Natriumenolates von 2-Äthoxycarbonyl-cyclopentanon führt zu 1-Trimethylsiloxy-2-äthoxycarbonyl-cyclopenten-(1).

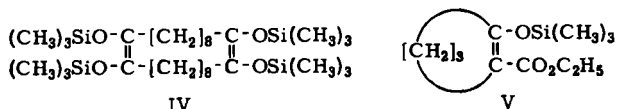
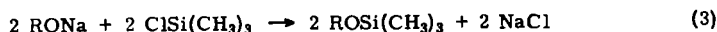
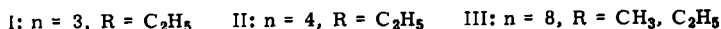
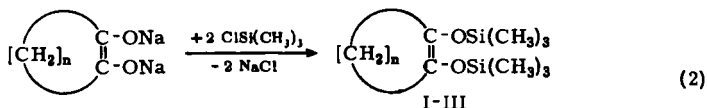
Cyclische  $\alpha$ -Hydroxyketone mit zehn bis zwanzig Kohlenstoffatomen lassen sich nach dem bekannten Acyloin-Ringschluß-Verfahren von V. L. HANSLEY, V. PRELOG, M. STOLL und Mitarbb. in hohen Ausbeuten gewinnen<sup>2,3)</sup>. In der Reihe der unsubstituierten sieben-<sup>4)</sup>, acht-<sup>5,6)</sup> und neungliedrigen<sup>7-9)</sup> Kohlenstoffringe lieferte diese Synthese jedoch bisher, trotz Anwendung des Verdünnungsprinzips, weniger gute Ausbeuten.

Für die geringe Bildungstendenz der mittleren Kohlenstoffringe wird ihre konformative Spannung verantwortlich gemacht<sup>10,11)</sup>. Überraschend ist jedoch, daß auch der wenig gespannte Fünf- und der spannungsarme Sechsring<sup>12,13)</sup>, die mit Hilfe anderer Ringschlußmethoden leicht darstellbar sind, durch die Acyloin-Reaktion nur

- <sup>1)</sup> II. Mitteil.: U. SCHRÄPLER und K. RÜHLMANN, Chem. Ber. **96**, 2780 [1963].
- <sup>2)</sup> S. M. McELVAIN, Org. Reactions, Vol. IV, 256, J. Wiley and Sons, New York 1949.
- <sup>3)</sup> K. ZIEGLER, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 4/2, S. 739, 755, 756, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
- <sup>4)</sup> J. D. KNIGHT und D. J. CRAM, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4136 [1951].
- <sup>5)</sup> A. C. COPE, S. W. FENTON und C. F. SPENCER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5884 [1952].
- <sup>6)</sup> A. T. BLOMQUIST und LIANG HUANG LIU, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2153 [1953].
- <sup>7)</sup> V. PRELOG, L. FRENKIEL, M. KOBELT und P. BARMAN, Helv. chim. Acta **30**, 1741 [1947].
- <sup>8)</sup> M. STOLL und A. ROUVÉ, Helv. chim. Acta **30**, 1822 [1947].
- <sup>9)</sup> A. T. BLOMQUIST, LIANG HUANG LIU und J. C. BOHRER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3643 [1952].
- <sup>10)</sup> M. STOLL und G. STOLL-COMTE, Helv. chim. Acta **13**, 1185 [1930].
- <sup>11)</sup> Bericht über den Vortrag von L. RUZICKA auf der 11. Tagung der Nobelpreisträger in Lindau a. B. im Juni 1961; Naturwiss. Rdsch. **14**, 347 [1961].
- <sup>12)</sup> H. H. LAU, Angew. Chem. **73**, 423 [1961].
- <sup>13)</sup> ERNEST L. ELIEL, Stereochemistry of Carbon Compounds, S. 204, 248, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, San Francisco, Toronto, London 1962.

in wenig zufriedenstellenden Ausbeuten synthetisiert werden konnten<sup>4,14,15,\*</sup>). Dies ist offenbar auf Polymerisations- und Kondensationsreaktionen zurückzuführen, die durch anwesendes Natriumalkoholat begünstigt werden<sup>22,23</sup>).

Die Bildung von Kondensations- und Polymerisationsprodukten läßt sich nun dadurch vermeiden, daß der Acyloin-Ringschluß in Gegenwart von Trialkylchlor-silan vorgenommen wird. Glutarsäure-, Adipinsäure- und Sebacinsäureester reagieren dann wie Monocarbonsäureester mit Natrium und Trimethylchlor-silan zu den silylierten Endiolen der Acyloine<sup>1)</sup>.



Die in Toluol oder Xylol durchgeführten Umsetzungen ergaben zufriedenstellende Ausbeuten an 1.2-Bis-trimethylsiloxy-cyclopenten-(1) (I) und -cyclohexen-(1) (II). Bei der Darstellung des 1.2-Bis-trimethylsiloxy-cyclodecens-(1) (III) bildete sich außerdem eine höhermolekulare Substanz, die bei der Destillation der letzten Anteile des Reaktionsproduktes kristallin anfiel. Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmungen ergaben, daß es sich um ein Dimeres von III, das 1.2.11.12-Tetrakis-trimethylsiloxy-cyclo-eikosdien-(1.11) (IV) handelt. Ähnliche Verbindungen wurden bereits von M. STOLL und A. ROUVÈ<sup>8)</sup> bei der Synthese des Azeloins und von P. D. GARDNER, G. R. HAYNES und R. L. BRANDON bei der Darstellung des Sebacoins<sup>24)</sup> isoliert und beschrieben.

<sup>14)</sup> J. C. SHEEHAN, R. C. O'NEIL und M. A. WHITE, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3376 [1950].

<sup>15)</sup> J. J. BLOOMFIELD, R. G. TODD und L. T. TAKAHASHI, J. org. Chemistry **28**, 1474 [1963].

<sup>\*</sup> Bei kondensierten fünf- und sechsgliedrigen Ringsystemen hingegen verliefen ähnliche Umsetzungen nahezu quantitativ, vgl. dazu I. c. <sup>16-21</sup>).

<sup>16)</sup> J. C. SHEEHAN und R. C. O'NEIL, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4614 [1950].

<sup>17)</sup> J. C. SHEEHAN und R. A. CODERRE, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3997 [1953].

<sup>18)</sup> J. C. SHEEHAN, R. C. CODERRE, L. A. COHEN und R. C. O'NEIL, J. Amer. chem. Soc. **74**, 6155 [1952].

<sup>19)</sup> J. C. SHEEHAN, R. A. CODERRE und P. A. CRUICKSHANK, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6231 [1953].

<sup>20)</sup> J. C. SHEEHAN, W. F. ERMAN und P. A. CRUICKSHANK, J. Amer. chem. Soc. **79**, 147 [1957].

<sup>21)</sup> J. C. SHEEHAN und W. F. ERMAN, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6050 [1957].

<sup>22)</sup> M. CORDON, J. D. KNIGHT und D. J. CRAM, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1643 [1954].

<sup>23)</sup> H. STAUDINGER und L. RUZICKA, Helv. chim. Acta **7**, 377 [1924].

<sup>24)</sup> P. D. GARDNER, G. R. HAYNES und R. L. BRANDON, J. org. Chemistry **22**, 1206 [1957].

Die Bildung silylierter Dieckmann-Kondensationsprodukte ließ sich bei diesen Umsetzungen nicht beobachten. Zu Vergleichszwecken wurde das aus Adipinsäurediäthylester hergestellte Natriumenolat des 2-Äthoxycarbonyl-cyclopentanons mit Trimethylchlorsilan umgesetzt. Man erhielt dabei 1-Trimethylsiloxy-2-äthoxycarbonyl-cyclopenten-(1) (V), das Produkt der Dieckmann-Kondensation, das jedoch aus den gewöhnlichen Ansätzen nicht isolierbar war.

Die Reaktionszeiten der Ester und die Ausbeuten an Bis-trimethylsiloxy-cycloalkenen sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Umsetzungen wurden als beendet angesehen, wenn alles Natrium verbraucht war.

Tab. 1. Darstellung der Bis-trimethylsiloxy-cycloalkene I—III

Ausgangsprodukt	Einlaufzeit des Esters (Std.)	Gesamtreaktionszeit (Std.)	Lösungsmittel	Reaktionsprodukt	Ausb. (%)
Glutarsäurediäthylester	Einmalige Zugabe	22 1/2	Toluol	I	93
Glutarsäurediäthylester	Einmalige Zugabe	14	Toluol	I	92
Glutarsäurediäthylester	1	9 *)	Toluol	I	91
Adipinsäurediäthylester	Einmalige Zugabe	17	Toluol	II	89
Adipinsäurediäthylester	1	8 (unvollständige Umsetzung)	Toluol	II	77
Adipinsäurediäthylester	1/2	4 (unvollständige Umsetzung)	Toluol	II	55
Sebacinsäuredimethylester	4 1/2	8 *)	Xylol	III IV	53 20
Sebacinsäurediäthylester	6	8 1/2 *)	Xylol	III IV	53.8
Sebacinsäurediäthylester	Einmalige Zugabe	29	Toluol	III IV	22 32—73

\*) Rührgeschwindigkeit etwa 4000 U./Min. (bei den anderen Versuchen weniger).

Während die früher synthetisierten Bis-trimethylsiloxy-alkene Gemische *cis-trans*-isomerer Verbindungen waren<sup>1)</sup>, sollten die dargestellten Trimethylsiloxy-cycloalkene I, II und V ausschließlich *cis*-Konfiguration besitzen, da die *trans*-Cycloolefine erst vom Achtring an existenzfähig sind<sup>25-27)</sup>. Dies kommt auch in den präzisen physikalischen Daten zum Ausdruck, die sich nicht wie diejenigen der linearen Bis-trimethylsiloxy-alkene über einen gewissen Bereich erstrecken. Die Werte des Brechungsindex der aus Sebacinsäuredimethyl- und -diäthylester dargestellten Verbindung III zeigen indessen eine gewisse Streuung, die auf ungleiche Anreicherung der hier möglichen *cis-trans*-Isomeren bei der Aufarbeitung zurückzuführen ist<sup>1)</sup>. Die aus III<sub>1</sub> und

<sup>25)</sup> V. PRELOG, K. SCHENKER und H. H. GÜNTARD, *Helv. chim. Acta* **35**, 1598 [1952].

<sup>26)</sup> R. HUISGEN, *Angew. Chem.* **69**, 341 [1957].

<sup>27)</sup> K. ZIEGLER und H. WILMS, *Liebigs Ann. Chem.* **567**, 10 [1950].

III<sub>2</sub> erhaltenen 2.4-Dinitro-phenylosazone haben jedoch den gleichen Schmelzpunkt. Der Misch-Schmelzpunkt zeigt keine Depression. Tab. 2 enthält die physikalischen Daten der Bis-trimethylsiloxy-cycloalkene.

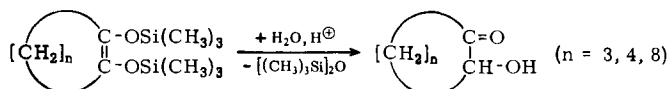
Tab. 2. Physikalische Konstanten der Bis-trimethylsiloxy-cycloalkene

Verbindung	Siedebereich (°C/Torr)	Schmp. (°C)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR	
					Ber.	Gef.
I	93—94/10—12	—	1.4426	0.9084	71.24	71.29
II	102—105/10—12	—	1.4457	0.9086	75.87	75.85
III <sub>1</sub> *)	96—98 (—103)/ 0.01—0.02	—	1.4664	0.9230	94.39	104.12
III <sub>2</sub> **)	(93—) 102—103/ 0.01—0.02	—	1.4695	0.9323	94.39	94.06
IV <sub>1</sub>	160—260/0.2	90—90.5 (aus Äther)	—	—	—	—
IV <sub>2</sub>	200—215/ 0.07—0.1	90—90.5 (aus Äther)	—	—	—	—
V	114—116/10—12	—	1.4631	0.9884	63.16	63.64

\*) III<sub>1</sub> und IV<sub>1</sub> aus Sebacinsäure-dimethylester.

\*\*) III<sub>2</sub> und IV<sub>2</sub> aus Sebacinsäure-diäthylester.

Die hydrolytische Spaltung der Bis-trimethylsiloxy-cycloalkene läßt sich wie die der offenkettigen Bis-trimethylsiloxy-alkene sehr gut mit  $n$  HCl in Tetrahydrofuran ausführen.



Die Hydrolyse von I und II verlief rasch und exotherm. Hingegen bereitete die Aufarbeitung der Reaktionsgemische Schwierigkeiten, weil beim Abdestillieren des Lösungsmittels und überschüssigen Wassers geringe Mengen Glutaroin und Adipoin mit übergingen.

Die Anwendung überschüssiger  $n$  HCl war indessen besonders bei der Darstellung von Glutaroin vorteilhaft, da sonst schon im Hydrolysegemisch Polymerisation eintrat. Wegen der leicht erfolgenden Polymerisation des Glutaroins war es auch zweckmäßig, die Hydrolysedauer so kurz wie möglich zu halten. Während der Destillation des Glutaroins war ein geringer Siedepunktsanstieg durch polymere Produkte zu verzeichnen. Das erhaltene Glutaroin, eine farblose Flüssigkeit, polymerisierte im Laufe einiger Tage weiter, wie die zunehmende Viskosität der Flüssigkeit zeigte. Die von H. STAUDINGER und L. RUZICKA<sup>23)</sup> beobachtete Bildung eines festen Produktes mit Schmelzpunkt 88—90° wurde auch nach längerem Aufbewahren der Substanzproben nicht festgestellt.

Das bei der Fraktionierung erhaltene flüssige Adipoin wandelte sich rasch in das feste, dimere Produkt<sup>14)</sup> um. Während die Ausbeuten an Glutaroin und Adipoin durch die genannten Destillationsverluste vermindert waren, ließ sich Sebacoïn aus III in nahezu quantitativer Ausbeute gewinnen. Die bei der Hydrolyse angewandten Reaktionsbedingungen und die erhaltenen Ausbeuten sind in Tab. 3, die physikalischen Konstanten der Acyloïne in Tab. 4 aufgeführt.

Tab. 3. Darstellung der Acyloine durch Hydrolyse der entsprechenden Bis-trimethylsiloxy-cycloalkene mit  $n$  HCl in Tetrahydrofuran

Ausgangs- produkt	Acyloin	Hydro- lysen- dauer (Std.n.)	Neutrali- sations- dauer (Std.n.)	Mol- verhältnis *)	Ausb. %
I	Glutaroin	1	1	1 : 3	77
I	Glutaroin	1/4	1/4	1 : 3	78
II	Adipoin	1	2	1 : 3	72
III	Sebacoin	1	1	1 : 3	95

\*) Bis-trimethylsiloxy-cycloalken : Wasser.

Tab. 4. Physikalische Konstanten der Acyloine

Acyloin	Sdp. (°C/Torr)	Schmp. (°C)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$MR$ Ber. Gef.	
Glutaroin	78–80/10–12 (Lit. 28): 76–79/11)	—	1.4868 (Lit. 28): 1.1702*)	1.1801	24.88	24.39
Adipoin	76–83/10–12	113–115 (aus THF) (Lit. 29): 113)				
Sebacoin	93–85/0.04–0.1	42 (aus Äther)				

\*) Offenbar handelt es sich um einen Dichte-Wert, der von den Autoren irrtümlich als  $n_D^{20}$  angegeben wurde.

Aus den Bis-trimethylsiloxy-cycloalkenen wurden durch Umsetzung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in Äthanol. Phosphorsäure die 2,4-Dinitro-phenylosazone der entsprechenden  $\alpha$ -Diketone dargestellt (Schmelzpunkte und Analysendaten s. Tab. 7).

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Reaktionen wurden in trockener, sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre vorgenommen.

1. *Bis-trimethylsiloxy-cycloalkene*: In einem 1.5-l-Sulfierkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Stickstoffeinleitungsrohr wurden 2 g-Atome Natrium unter 600 ccm Toluol oder Xylol (vgl. Tab. 1) geschmolzen und durch kräftiges Rühren bei maximal 4000 U./Min. zerkleinert. Nach dem Abkühlen auf 20–30° ließ man unter Rühren zunächst 2 Mol Trimethylchlorsilan, dann 0.5 Mol Dicarbonsäureester in die Suspension einlaufen; anschließend wurde mit einem Paraffinbad zum Rückfluß erhitzt. Nach vollständiger Umsetzung des Natriums wurde vom ausgeschiedenen NaCl abfiltriert, mit 300 ccm Lösungsmittel in mehreren Anteilen nachgewaschen und das Filtrat fraktioniert. Bei den Umsetzungen von *Sebacinsäureestern* in Xylol wurden nur 1 g-Atom Natrium und 0.25 Mol Ester in 600 ccm Lösungsmittel eingesetzt. Das während der Reaktion aus dem Reaktionsgefäß durch den Stickstoffstrom mitgeführte Trimethylchlorsilan wurde in einer Kühlfalle aufgefangen und dem Reaktionsgemisch wieder zugeleitet. Einsetzen eines geringen Überschusses an Trimethylchlorsilan verhinderte eine alkalische Reaktion durch Verdampfungsverluste.

28) K. HAFNER und K. GOLIASCH, Chem. Ber. 94, 2909 [1961].

29) R. SCHÖLLNER und W. TREIBS, Chem. Ber. 94, 2978 [1961].

2. *1-Trimethylsiloxy-2-äthoxycarbonyl-cyclopenten-(1) (V)*: In der unter 1. beschriebenen Weise wurde 1 g-Atom Natrium in 300 ccm Toluol suspendiert und im Laufe 1 Stde. mit 0.5 Mol Adipinsäure-diäthylester und weiteren 500 ccm Toluol tropfenweise versetzt<sup>30,31)</sup>. Nach vollständiger Umsetzung des Natriums (2–3 Stdn.) wurde das Heizbad entfernt und unter Rühren 1 Mol Trimethylchlorsilan zugefügt. Man rührte noch 2 Stdn. und arbeitete das Gemisch, wie unter 1. beschrieben, auf. Die Destillation lieferte 84 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>13–15</sub> 100–140°.

Durch wiederholte Fraktionierung über eine Vigreux-Kolonne ließen sich die im Rohprodukt enthaltenen geringen Mengen an I abtrennen. Ausb. 77 g (67% d. Th.) V, Sdp.<sub>10–12</sub> 114–116° (Analysen s. Tab. 5).

Tab. 5. Analysendaten der Bis-trimethylsiloxy-cycloalkene

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse (%)		
			C	H	Si
I	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Ber. 244.5	54.04	9.89	22.98
		Gef. 250 *)	53.80	9.81	23.12
II	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Ber. 258.5	55.75	10.13	21.73
		Gef. 250 *)	55.57	10.21	21.94
III <sub>1</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Ber. 314.6	61.08	10.89	17.85
		Gef. 314.6	61.32	11.06	17.48
III <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Ber. 314.6	61.08	10.89	17.85
		Gef. 314.6	60.93	10.89	18.07
IV <sub>1</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>68</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	Ber. 629.2	61.08	10.89	17.85
		Gef. 615 *)	61.23	10.86	17.30
IV <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>68</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	Ber. 629.2	61.08	10.89	17.85
		Gef. 629.2	61.03	10.94	17.55
V	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> Si	Ber. 228.4	57.85	8.82	12.29
		Gef. 234 **)	58.16	8.82	12.19

\*) Kryoskop. in Cyclohexan.

\*\*) Kryoskop. in Benzol.

3. *Hydrolyse der Bis-trimethylsiloxy-cycloalkene*: In einem 250-ccm-Zweihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, Rührer, Rückflußkühler, Stickstoffeinleitungsrohr und Thermometer wurden jeweils 0.33 Mol Bis-trimethylsiloxy-cycloalken mit 18.6 g nHCl ( $\leq$  1 Mol Wasser) in 100 ccm THF versetzt. Das Gemisch wurde 15–60 Min. (s. Tab. 3) unter Rühren auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und anschließend abgekühlt. (Im Falle der Hydrolyse von III wurde die wäßr. Schicht abgetrennt.) Zur Neutralisation der Salzsäure wurde mit 12 g gefälltem CaCO<sub>3</sub> versetzt, gerührt, filtriert und das Filtrat destilliert (Analysen s. Tab. 6).

Tab. 6. Analysendaten der Acyloine

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H
Glutaroin	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (100.1)	Ber. 59.98	8.05
		Gef. 59.88	7.86
Adipoin (Dimeres)	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> (228.2)	Ber. 63.13	8.83
		Gef. 63.01	8.87
Sebacoin	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (170.3)	Ber. 70.54	10.65
		Gef. 70.98	10.63

<sup>30)</sup> P. S. PINKNEY, Org. Syntheses, Vol XVII, S. 30, J. Wiley and Sons, Inc., New York 1937.

<sup>31)</sup> I. FATT und M. TASHIMA, Alkali Metal Dispersions, S. 122, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, Toronto, New York, London 1961.

4. *Darstellung der 2,4-Dinitro-phenylosazone*: 0.01 Mol des jeweiligen *Bis-trimethylsiloxy-cycloalkens* wurde in 20 ccm Äthanol gelöst, mit der 4fach äquiv. Menge 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in Phosphorsäure/Äthanol<sup>32)</sup> versetzt und 10 Std. unter gelegentlichem Umschütteln auf dem Dampfbad erhitzt. Die nach dem Abkühlen zum Teil als schwer filtrierbare Kristallsuspensionen angefallenen 2,4-Dinitro-phenylosazone wurden abgesaugt und bis zum konstanten Schmelzen aus absol. Dioxan umkristallisiert (Analysen s. Tab. 7).

Tab. 7. Schmelzpunkte und Analysendaten der 2,4-Dinitro-phenylosazone

Ausgangs- produkt	Summen- formel der Osazone (Mol.-Gew.)	Schmp. (°C)	Lit.-Schmp. (°C)	N (%)	
				Ber.	Gef.
I	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (458.3)	252—253 (Zers.)	250—252 (Zers.) <sup>33)</sup>	24.45	24.59
II	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (472.4)	226—227 (Zers.)	231 <sup>29)</sup>	23.72	22.07
III <sub>1</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (528.5)	274—275 (Zers.)	275 <sup>34)</sup>	21.20	21.11
III <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (528.5)	274—275 (Zers.)		21.20	21.03

<sup>32)</sup> Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. II, S. 448, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

<sup>33)</sup> R. M. ACHESON, J. chem. Soc. [London] 1956, 4232.

<sup>34)</sup> K. SCHENKER und V. PRELOG, Helv. chim. Acta 36, 896 [1953].