

Verseifung des Monoacetats. 2,46 g Monoacetat ergaben bei der Verseifung mit 10-proz. methanolischer KOH durch 1stündiges Kochen 1,59 g (89%) Alkohol IV. Sdp.<sub>12</sub> 93°;  $d_4^{17} = 0,8852$ ;  $n_D^{17} = 1,4722$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{10}H_{18}O$   $\sqrt{2}$  48,97; gef. 48,81.

Allophanat: Smp. 123° (4mal aus Benzol).

3,757 mg Subst. gaben 8,268 mg CO<sub>2</sub> und 2,831 mg H<sub>2</sub>O

$C_{12}H_{20}O_3N_2$  Ber. C 59,98 H 8,39% Gef. C 60,06 H 8,43%

Hydrierung. 0,90 g Alkohol IV wurden in 4 cm<sup>3</sup> Eisessig in Gegenwart von 25 mg PtO<sub>2</sub> hydriert. Aufnahme 2 Mol H<sub>2</sub>. Beständig gegen C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. Sdp.<sub>14</sub> 97–98°.  $d_4^{20} = 0,8410$ ;  $n_D^{20} = 1,4367$ .

Allophanat: Smp. 125° (aus Benzol).

3,670 mg Subst. gaben 7,920 mg CO<sub>2</sub> und 3,213 mg H<sub>2</sub>O

$C_{12}H_{24}O_3N_2$  Ber. C 58,99 H 9,90% Gef. C 58,89 H 9,79%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt.

### Zusammenfassung.

Das Lavandulol vom m-Cymoltyp wurde nach dem früher bei der Synthese des Lavandulols vom p-Cymoltyp von *Schinz & Schäppi* angegebenen Prinzip hergestellt. Das zu diesem Zwecke benötigte 1-Brom-2-methyl-buten-(2) wurde nach 4 verschiedenen Methoden gewonnen.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 184. Synthese von 3,3,5-Trimethyl-4-oxymethyl-hexadien-(1,5) und Umlagerung desselben in Geraniol

von K. Brack<sup>1)</sup> und H. Schinz.

(11. VI. 51.)

In früheren Publikationen haben wir die Synthesen einiger Monoterpenalkohole mit „unregelmässigem“ Isoprenengerüst beschrieben, nämlich des Lavandulols<sup>2)</sup>, des Geraniols vom m-Cymoltypus<sup>3)</sup> und des Lavandulols vom m-Cymoltypus<sup>4)</sup>. Wir haben nun einen weitem isomeren Alkohol mit unregelmässiger Di-isopren-Kette, das 3,3,5-Trimethyl-4-oxymethyl-hexadien-(1,5) (I) hergestellt. Nach einer früher angegebenen Einteilung der theoretisch möglichen Di-isopren-Verknüpfungen gehört diese Verbindung zur Klasse B II<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. die demnächst erscheinende Diss. K. Brack.

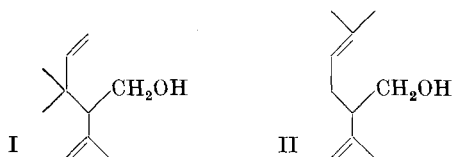
<sup>2)</sup> H. Schinz & G. Schäppi, *Helv.* **30**, 1483 (1947).

<sup>3)</sup> H. Schinz & H. L. Simon, *Helv.* **28**, 774 (1945).

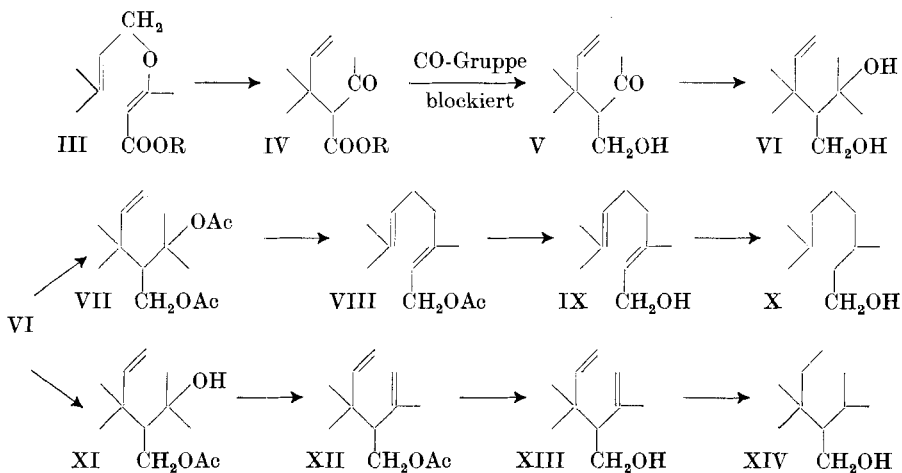
<sup>4)</sup> A. Lauchenauer & H. Schinz, *Helv.* **34**, 1514 (1951).

<sup>5)</sup> H. Schinz & J. P. Bourquin, *Helv.* **25**, 1591 (1942).

Der Alkohol I ist dem Lavandulol nahe verwandt, nur die geminale Dimethylgruppe befindet sich bei den beiden Verbindungen an verschiedenen Stellen. Wegen des stärkern Verzweigungsgrades war für den neuen Alkohol ein tieferer Siedepunkt zu erwarten als beim Lavandulol. Eine Besonderheit liegt in den beiden endständigen Doppelbindungen vor, die der Verbindung I einen unbeständigen Charakter verleihen. Ferner interessierte uns auch hier wiederum das Verhalten gegenüber cyclisierenden Agenzien.



Die Darstellung erfolgte auf analoge Art wie die des Lavandulols. Der hierfür benötigte  $\alpha$ -[1,1-Dimethyl-propen-(2)-yl]-acetessigester (IV) konnte jedoch nicht durch Kondensation eines Bromides mit Acetessigester dargestellt werden. Er liess sich aber aus dem 3-Methylbuten-(2)-yl-äther des  $\beta$ -Oxy-crotonsäureesters (III) durch eine *Claisen-Umlagerung*<sup>1)</sup> gewinnen.

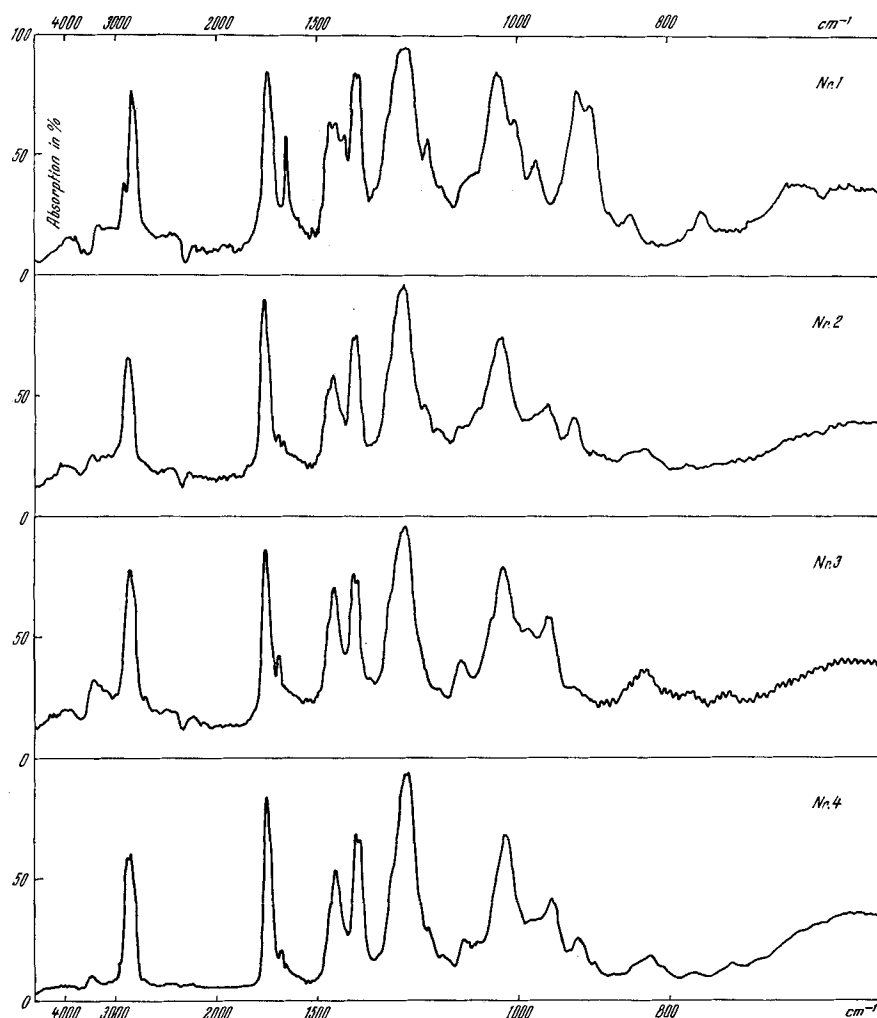


Der Ketoester IV wurde ins Äthylenketal übergeführt, dieses mit  $\text{LiAlH}_4$  in Dioxan bei 90–100° reduziert und das Reaktionsprodukt durch Schütteln mit einem Gemisch von Äther, Methanol und Salzsäure zum freien Ketoalkohol V hydrolysiert. Daraus wurde durch Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid das Glykol VI gewonnen.

Das Diacetat VII gab bei der Pyrolyse nur sehr wenig eines Produktes, das nach dem Sdp.<sub>12</sub> 95–105° aus dem Acetat XII bestehen konnte. Die Hauptmenge zeigte den zu hohen Sdp.<sub>12</sub> 108–113°.

<sup>1)</sup> Über *Claisen-Umlagerungen* an Acetessigester vgl. eine spätere Mitteilung.

Die Untersuchung des Hauptproduktes ergab, dass es sich dabei um Geranylacetat (VIII) handelte, das durch Umlagerung entstanden war. Das IR-Spektrum (Nr. 2) zeigte weder Vinyl- noch Methylen-gruppen an und war mit demjenigen von Geranylacetat (Nr. 3) identisch.



Nr. 1: IR.-Spektrum von 3,3,5-Trimethyl-4-acetoxymethyl-hexadien-(1,5) (XII).

Nr. 2: IR.-Spektrum des Pyrolyseproduktes aus Diacetat VII.

Nr. 3: IR.-Spektrum von reinem Geranylacetat VIII.

Nr. 4: IR.-Spektrum des Umlagerungsproduktes aus 3,3,5-Trimethyl-4-acetoxymethyl-hexadien-(1,5).

Das Glykol VI wurde nun mit 1,1 Mol Acetanhydrid und Pyridin als Katalysator erhitzt, um nur die primäre Hydroxylgruppe zu ver-

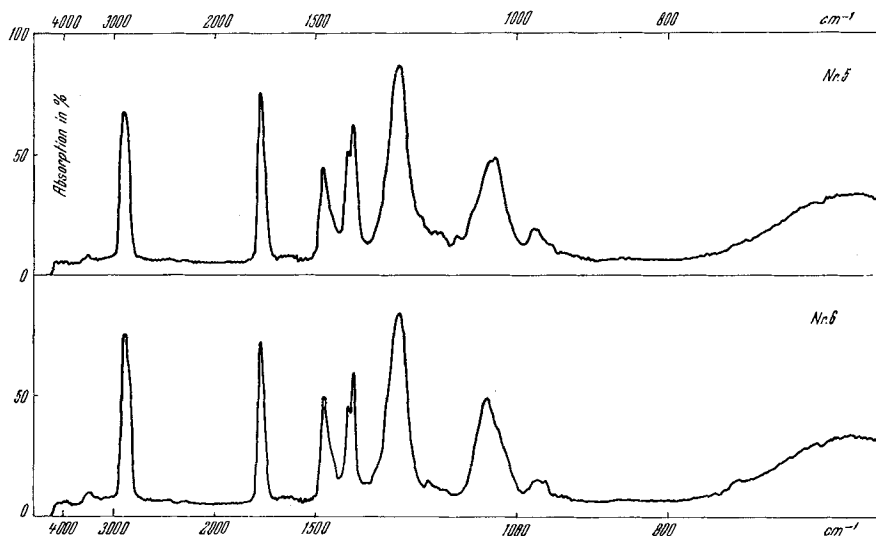
estern. Dabei erhielt man statt des erwarteten Glykolmonoacetates XI ein Reaktionsprodukt, dessen Hauptmenge aus dem doppelt ungesättigten Monoacetat XII vom Sdp.<sub>11</sub> 93–103° bestand. Das IR.-Spektrum (Nr. 1) zeigte die für die Vinyl- und die Methylengruppe charakteristischen Absorptionsbanden. Daneben gewann man eine kleine Fraktion, die nach dem IR.-Spektrum aus dem Gemisch der Acetate VIII und XII bestand, sowie einen Nachlauf, der ausser umgelagertem Acetat VIII Glykolmonoacetat XI enthielt. Letzteres lieferte beim Erhitzen mit Jod eine weitere Menge eines Gemisches der Acetate VIII und XII, die durch fraktionierte Destillation annähernd getrennt wurden.

Bei der Ozonisation von Acetat XII wurden 33,5 % der theoretischen Menge Formaldehyd nachgewiesen<sup>1)</sup>.

Die Verseifung des Acetates XII lieferte das freie 3,3,5-Trimethyl-4-oxymethyl-hexadien-(1,5) (XIII). Die neue Verbindung zeigte die Daten:

$$\text{Sdp.}_{12} = 89^\circ; d_4^{23} = 0,8859; n_D^{23} = 1,4698$$

Das Allophanat schmolz bei 179–180°. Die Tetrahydroverbindung XIV ergab ein Allophanat vom Smp. 163°.



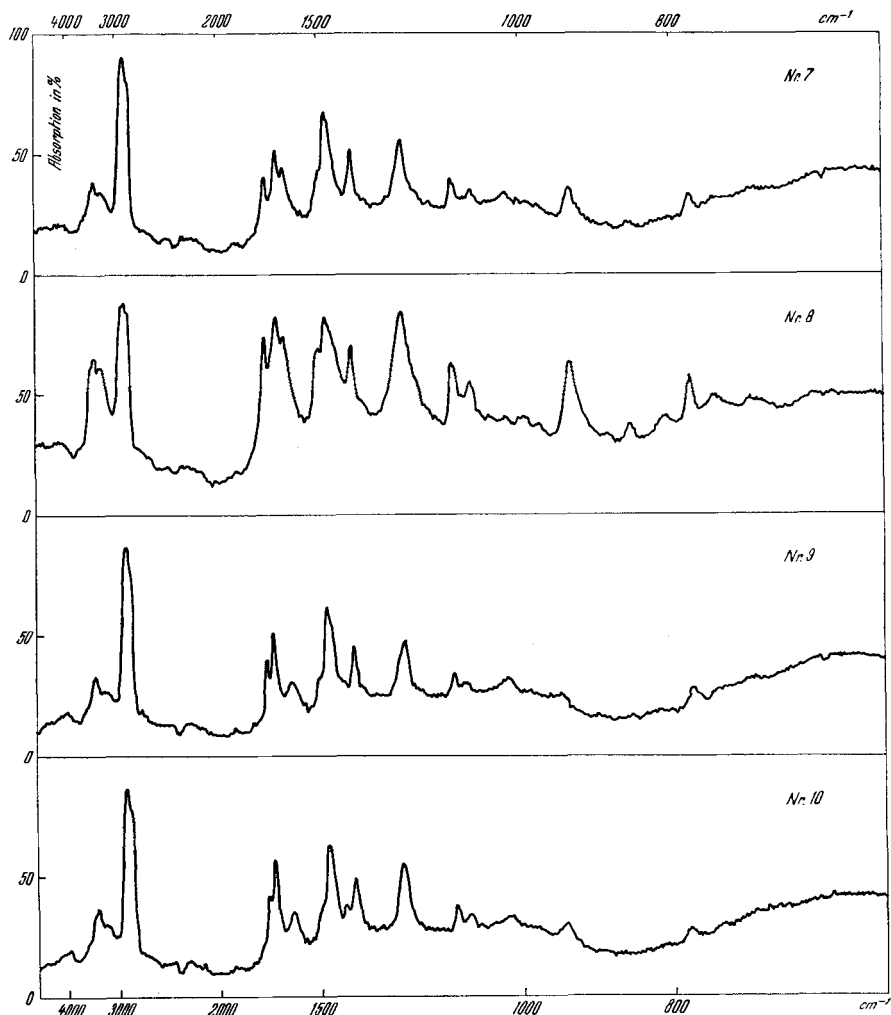
Nr. 5: IR.-Spektrum des hydrierten Umlagerungsproduktes aus 3,3,5-Trimethyl-4-acetoxymethyl-hexadien-(1,5).

Nr. 6: IR.-Spektrum von Tetrahydro-geranylacetat.

Der neue Alkohol ist den beiden Lavandulolen (p- und m-Cymolotyp) in bezug auf die physikalischen Daten ähnlich, er zeigt aber einen ganz andern, campherähnlichen Geruch. Auffallend ist der hohe Smp.

<sup>1)</sup> C. F. Seidel, H. Schinz & L. Ruzicka, *Helv.* **32**, 1739 (1949).

des Allophanesters. So hohe Schmelzpunkte wurden bisher nie bei Allophanaten von aliphatischen, sondern nur von cyclischen Monoterpenalkoholen gefunden. Die katalytische Hydrierung, der Gang der Synthese und die Spektren schliessen aber in unserem Fall ein cyclisches Skelett aus, so dass über die Konstitution von XIII kein Zweifel bestehen kann.



Nr. 7: IR.-Spektrum des Allophanesters des verseiften Umlagerungsproduktes.

Nr. 8: IR.-Spektrum des Allophanesters von Geraniol.

Nr. 9: IR.-Spektrum des Allophanesters des verseiften, hydrierten Umlagerungsproduktes.

Nr. 10: IR.-Spektrum des Allophanesters von Tetrahydro-geraniol.

Durch kurzes Erhitzen auf 320–340° liess sich das Acetat XII nahezu quantitativ in Geranylacetat umlagern. Das Umlagerungsprodukt wurde folgendermassen identifiziert:

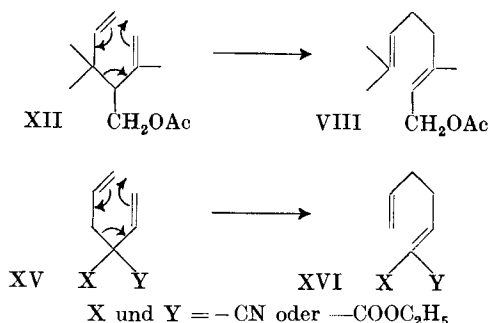
1. Das Infrarotspektrum des Umlagerungsproduktes (Nr. 4) ist mit demjenigen von reinem Geranylacetat identisch.

2. Das Infrarotspektrum des unter Aufnahme von 2 Molen Wasserstoff hydrierten Umlagerungsproduktes (Nr. 5) und dasjenige von Tetrahydro-geranylacetat (Nr. 6) sind ebenfalls identisch.

3. Der durch Verseifen des Umlagerungsproduktes erhaltene Alkohol ergab ein Allophanat vom selben Schmelzpunkt wie Geranylallophanat und die Mischprobe ergab keine Depression, ebenso waren die beiden Infrarotspektren (Nr. 7 und Nr. 8) identisch.

4. Das Allophanat des durch Verseifen des hydrierten Umlagerungsproduktes erhaltenen Alkohols schmolz bei 117–118° und gab mit Allophanat von reinem Tetrahydro-geraniol vom Smp. 118–119° keine Depression des Mischschmelzpunktes. Auch hier sind die beiden Infrarotspektren (Nr. 9 und Nr. 10) identisch.

Es ist wahrscheinlich, dass die Umlagerung nach demselben „cyclischen Mechanismus“ erfolgt, den Cope und Mitarbeiter<sup>1)</sup> für die von ihnen ausgeführten Umlagerungen mit Substanzen vom Typ XV zu XVI annehmen.



Wir danken der Firma Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie, Sccrs, Genf, für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>2)3)</sup>.

Reduktion des Ketoesters IV zum Ketoalkohol V (über das Ketal). *Acetalisierung*: 66 g Ketoester IV ergaben nach 18stündiger Acetalisierung 32,5 g Ketaleser vom Sdp.<sub>11</sub> 120–130° und 25,5 g eines Gemisches von Ketoester und Ketaleser, Sdp.<sub>11</sub> 95–120°. Mittelfraktion des Ketalesers: Sdp.<sub>11</sub> 126–127°;  $d_4^{18} = 1,031$ ;  $n_D^{18} = 1,4581$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> 17 64,50; gef. 64,14

3,637 mg Substanz gaben 8,608 mg CO<sub>2</sub> und 3,011 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 64,43 H 9,15% Gef. C 64,59 H 9,26%

<sup>1)</sup> A. C. Cope & E. M. Hardy, Am. Soc. **62**, 441 (1940); A. C. Cope, K. E. Hoyle & D. Heyl, Am. Soc. **63**, 1843 (1941); A. C. Cope, C. M. Hofmann & E. M. Hardy, Am. Soc. **63**, 1852 (1941); E. G. Forster, A. C. Cope & F. Daniels, Am. Soc. **69**, 1893 (1947).

<sup>2)</sup> Bei den Schmelzpunkts-Angaben ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

<sup>3)</sup> Diejenigen Reaktionen, die auf gleiche Art ausgeführt wurden wie bei der Synthese der beiden Lavandulole, werden hier nicht mehr genau beschrieben.

Reduktion des Ketalesters: Eine Lösung von 51,7 g Ketal ester in 70 cm<sup>3</sup> abs. Dioxan liess man im Laufe von 3 Stunden unter kräftigem Rühren bei 90–100° Badtemperatur zu 11,5 g LiAlH<sub>4</sub> in 250 cm<sup>3</sup> Dioxan tropfen und rührte hernach das Gemisch weitere 2 Stunden bei der gleichen Temperatur. Dann wurde das Dioxan bei 60° im Vakuum vollständig abgesogen. Unter Eiskühlung versetzte man den Rückstand mit 70 cm<sup>3</sup> Äther und tropfte hierauf zur Zerstörung des überschüssigen LiAlH<sub>4</sub> einige cm<sup>3</sup> Wasser zu. Dann wurde das Ganze auf ca. 100 g Eis gegossen und unter Rühren 600 cm<sup>3</sup> 20-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingetragen. Die Ätherlösung lieferte nach Waschen mit Wasser und NaHCO<sub>3</sub>-Lösung 35,5 g Ketalalkohol (82%) vom Sdp.<sub>11</sub> 122–135°. Mittelfraktion: Sdp.<sub>11</sub> 126°; d<sub>4</sub><sup>19</sup> = 1,022; n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4740; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>  $\bar{1}$  55,14; gef. 55,07.

3,875 mg Substanz gaben 9,387 mg CO<sub>2</sub> und 3,502 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 65,97 H 10,07% Gef. C 66,11 H 10,11%

*Hydrolyse des Ketalalkohols:* Ein Gemisch von 35,5 g Ketalalkohol, 180 cm<sup>3</sup> Äther, 15 cm<sup>3</sup> Methanol und 15 cm<sup>3</sup> konz. HCl wurde 33 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Aufarbeitung mit Äther, Wasser und NaHCO<sub>3</sub>-Lösung. Erhalten 23,2 g (84%) Ketoalkohol vom Sdp.<sub>12</sub> 115–118°. Mittelfraktion: Sdp.<sub>12</sub> 116–117°; d<sub>4</sub><sup>19</sup> = 0,9619; n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4628; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>  $\bar{1}$  44,83; gef. 44,72.

3,871 mg Substanz gaben 9,829 mg CO<sub>2</sub> und 3,538 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 69,19 H 10,32% Gef. C 69,29 H 10,23%

Glykol VI. Ein Ansatz von 23 g Ketoalkohol V in 80 cm<sup>3</sup> abs. Äther und einer Grignard'schen Lösung aus 55 g CH<sub>3</sub>J (2,6 Mol.) und 9,2 g Mg in 50 cm<sup>3</sup> abs. Äther lieferte 24,2 g (95%) Glykol VI vom Sdp.<sub>0,5</sub> 102–103°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9535; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4740; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>  $\bar{1}$  50,96; gef. 50,77.

3,358 mg Substanz gaben 8,597 mg CO<sub>2</sub> und 3,472 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. C 69,87 H 11,57%

Acetat VIII aus Glykoldiacetat VII (Pyrolyse). 6 g Glykol VI wurden durch 1 stündiges Erhitzen mit 15 g Acetanhydrid (4 Mol.) und 4 Tropfen Pyridin auf 160–170° Badtemperatur, unter fortlaufendem Abdestillieren der gebildeten Essigsäure, acetyliert und das erhaltene Diacetat ohne vorherige Destillation durch langsames Eintropfen in einen auf 350° erhitzten Vigreux-Kolben thermisch gespalten. Das Pyrolyseprodukt wurde nach der üblichen Aufarbeitung bei 11 mm mehrmals fraktioniert destilliert: 1. 95–105°, 0,5 g; 2. 108–113°, 3,2 g; 3. 120–135°, 0,6 g. Nach dem IR.-Spektrum liegt bei 2. Geranylacetat (VIII) vor, vgl. Kurve.

Acetat XII aus Glykolmonoacetat XI. 7,7 g Glykol VI wurden durch  $\frac{3}{4}$ -ständiges Erhitzen mit 5,0 g Acetanhydrid (1,1 Mol.) und 7 Tropfen Pyridin auf 180–190°, unter Abdestillieren der gebildeten Essigsäure, acetyliert und das Reaktionsprodukt bei 12 mm destilliert. Das Destillat wurde nach Auswaschen von Essigsäure und Pyridin rektifiziert: 1. 93–104° (11 mm), 6,3 g; 2. 108–113°, 1,3 g. 1. bestand nach dem IR.-Spektrum aus Monoacetat XII, 2. aus einem Gemisch von XII und VIII.

Ein zweiter Ansatz mit gleichen Mengen lieferte bei gleicher Ausführung: 1. 93–103°, 5,75 g (XII); 2. 110–130°, 3,05 g (viel XI und wenig VIII). 3 g von Fraktion 2 wurden mit einigen Körnern Jod 30 Minuten im Vigreux-Kolben auf 170–180° erhitzt, wobei einige Tropfen Wasser abdestillierten. Das Reaktionsprodukt wurde destilliert, das Destillat mit Wasser und NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und mehrmals bei 12 mm fraktioniert: 1. 95–105°, 1,57 g (XII); 2. 108–114°, 1 g (VIII).

Ozonisation von Acetat XII: 0,35 g Acetat XII wurden in CCl<sub>4</sub>-Lösung bis zur Brombeständigkeit ozonisiert, wobei der aus dem Kolben entweichende Gasstrom durch eine Vorlage mit Wasser geleitet wurde<sup>1</sup>). Aus der Zersetzung des Ozonides und aus dem Wasser der Vorlage konnten zusammen 350 mg Formaldehyd-Dimedon vom Smp. 186–187° erhalten werden, entspr. 33,5% der theoret. Menge.

<sup>1</sup>) Nach den Angaben von C. F. Seidel, H. Schinz & L. Ruzicka, Helv. 32, 1739 (1949).

3, 3, 5-Trimethyl-4-oxymethyl-hexadien-(1,5) (XIII). 5 g Acetat XII vom Sdp.<sub>12</sub> 98—104° gaben bei der Verseifung mit 10-proz. methanolischer KOH am Wasserbad 3,45 g rohen Alkohol XIII vom Sdp.<sub>12</sub> 85—95°. Trennung über die Phtalestersäure ergab 2,6 g reines Produkt vom Sdp.<sub>12</sub> 89°;  $d_4^{23} = 0,8859$ ;  $n_D^{23} = 1,4698$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{10}H_{18}O$   $\overline{2}$  48,97; gef. 48,56.

4,079 mg Substanz gaben 11,637 mg CO<sub>2</sub> und 4,322 mg H<sub>2</sub>O

$C_{10}H_{18}O$  Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,86 H 11,86%

Allophanat: Smp. 179—180° (4mal aus Benzol).

3,768 mg Substanz gaben 8,252 mg CO<sub>2</sub> und 2,764 mg H<sub>2</sub>O

$C_{12}H_{20}O_3N_2$  Ber. C 59,98 H 8,39% Gef. C 59,77 H 8,21%

Hydrierung: 0,79 g Alkohol XIII wurden mit 30 mg PtO<sub>2</sub> in Eisessig hydriert. Aufnahme 2 Mol. H<sub>2</sub> während 45 Minuten. Gesättigt gegen C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. Das Tetrahydroprodukt XIV zeigte Sdp.<sub>11</sub> 89°. Allophanat: Smp. 163° (aus Benzol).

3,768 mg Substanz gaben 8,130 mg CO<sub>2</sub> und 3,314 mg H<sub>2</sub>O

$C_{12}H_{24}O_3N_2$  Ber. C 58,99 H 9,90% Gef. C 58,88 H 9,84%

Umlagerung von 3, 3, 5-Trimethyl-4-oxymethyl-hexadien-(1,5)(XIII) in Geraniol (IX). 2,4 g Acetat XII (Sdp.<sub>11</sub> 93—103°) wurden 10 Minuten unter Rückfluss erhitzt (Bad 320—340°). Nach dieser Behandlung siedete das Produkt (2,18 g) bei 113—117° (12 mm). Nach dem IR.-Spektrum lag ziemlich reines Geranylacetat (VIII) vor.

Der aus diesem Produkt durch Verseifen erhaltene freie Alkohol (XIII) zeigte den Sdp.<sub>12</sub> 108—113° und ergab ein Allophanat vom Smp. 120—121°.

3,673 mg Substanz gaben 8,040 mg CO<sub>2</sub> und 2,727 mg H<sub>2</sub>O

$C_{12}H_{20}O_3N_2$  Ber. C 59,98 H 8,38% Gef. C 59,74 H 8,31%

Es war nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit einem gleichschmelzenden Präparat von Geranylallophanat identisch. Die Identität wurde durch das IR.-Spektrum bestätigt.

Hydrierung des Umlagerungsproduktes: 2,32 g umgelagertes Acetat wurden mit 50 mg PtO<sub>2</sub> zuerst in Essigester hydriert. Nach Stillstand der H<sub>2</sub>-Aufnahme wurde der Essigester abgedampft, durch Eisessig ersetzt und die Hydrierung zu Ende geführt. Das gegen C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> gesättigte Produkt zeigte den Sdp.<sub>12</sub> 104—108°. Nach dem IR.-Spektrum lag ziemlich reines Tetrahydro-geranylacetat vor. Der durch Verseifen erhaltene freie Alkohol zeigte den Sdp.<sub>11</sub> 98—103°; Allophanat: Smp. 117—118°.

3,686 mg Substanz gaben 7,967 mg CO<sub>2</sub> und 3,262 mg H<sub>2</sub>O

$C_{12}H_{24}O_3N_2$  Ber. C 58,99 H 9,90% Gef. C 58,99 H 9,90%

In Mischung mit dem Allophanester von Tetrahydro-geraniol vom Smp. 118—118,5° trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt. Aufnahme und Interpretation der IR.-Spektren verdanken wir Herrn Dr. H. H. Günthard. Herrn Dr. A. Eschenmoser danken wir für anregende Diskussionen.

### Zusammenfassung.

Ausgehend von  $\alpha$ -[1,1-Dimethyl-propen-(2)-yl]-acetessigester wurde durch Reduktion der Estergruppe mit LiAlH<sub>4</sub>, Umsetzen des erhaltenen Ketoalkohols mit Methyljodid zu 3,3,5-Trimethyl-4-oxymethyl-hexen-(1)-ol-(5) und Wasserabspaltung 3,3,5-Trimethyl-4-oxymethyl-hexadien-(1,5) hergestellt.

Das Acetat von 3,3,5-Trimethyl-4-oxymethyl-hexadien-(1,5) liess sich durch Erhitzen nahezu quantitativ in Geranylacetat umlagern.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.