

Über das Verhalten des Lignins bei der Alkalikochung

IV.* Der alkalische Abbau von Arylglycerin- β -arylätherstrukturen Versuche am Isoeugenolglykol- β -(2-methoxyphenyl)-äther

BERNT JOHANSSON und GERHARD E. MIKSCHÉ

*Institutionen för organisk kemi, Chalmers Tekniska Högskola och Göteborgs Universitet,
Fack, S-402 20 Göteborg 5, Schweden*

Der alkalische Abbau des Isoeugenolglykol- β -(2-methoxyphenyl)-äthers (V) wurde untersucht. Er verläuft in zwei Richtungen: unter Erhaltung der β -Alkyl-arylätherbindung wird der Styryl-aryläther VI gebildet, während die Spaltung der β -Alkyl-arylätherbindung zu Guajakol (IV), Guajacylaceton (VII) und Isoeugenol führt. Die Verbindungen IV und VII reagieren mit dem Chinonmethid des Ausgangsmaterials zum Teil weiter zu sekundären Kondensationsprodukten. Die am Isoeugenolglykol- β -(2-methoxyphenyl)-äther gewonnenen Ergebnisse können auf den alkalischen Abbau des Guajacylglycerin- β -(2-methoxyphenyl)-äthers und der *p*-Hydroxyarylglycerin- β -arylätherstrukturen im Lignin übertragen werden.

Der für die Kenntnis der Reaktionen des Lignins bei den alkalischen Zellstoffprozessen wichtige Abbau von *p*-Hydroxyarylglycerin- β -arylätherstrukturen (I) beim Erhitzen mit Natronlauge ist bereits mehrfach untersucht worden.^{1a-c} Als Modell für den im Lignin reichlich vorkommenden Strukturtyp I diente in erster Linie der Guajacylglycerin- β -(2-methoxyphenyl)-äther² (II), von dem inzwischen die beiden diastereomeren Formen in reinem Zustand dargestellt werden konnten.³ Adler *et al.*^{1c} sowie Gierer und Mitarb.⁴ fanden übereinstimmend, dass Verbindung II beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge teils, unter Erhaltung der β -Arylätherbindung, in den Vinyl-aryläther III übergeht, teils Ätherspaltung unter Bildung von Guajakol (IV) erleidet. Der bei der Bildung von III freigesetzte Formaldehyd dürfte durch Cannizzaro-Reaktion⁵ sowie durch Reaktion mit verschiedenen Carbanionen,⁶ zum Beispiel durch Kondensation mit Phenolen, rasch weiterreagieren. Die beim Abbau von II isolierten Reaktionsprodukte III und IV reichen jedoch nicht aus, um eine vollständige Aussage über dessen Verlauf zu machen. Unbeant-

* III. Mitt. siehe Adler, E. und Wesslén, B. *Acta Chem. Scand.* 18 (1964) 1314.

wortet bleibt vor allem die Frage nach dem Verbleib des Phenylpropanrestes desjenigen Teiles der Verbindung II, aus dem unter Spaltung der β -Alkyl-arylätherbindung Guajakol gebildet wurde.

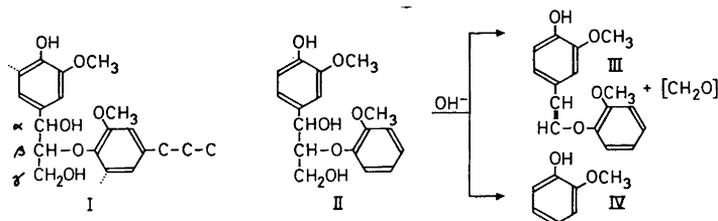


Abb. 1.

Untersucht man das Gemisch der Abbauprodukte von Verbindung II mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie, so erscheinen im System Aceton-Hexan 1:1 nur die schnellaufenden Substanzen III und IV als deutlich abgegrenzte Flecke nach Besprühen mit diazotierter Sulfanilsäure. Weiters kann man eine starke Schwanzbildung, die sich bis zum Startpunkt hinzieht, sowie am Startpunkt stehengebliebenes Material feststellen. Dies deutet auf die Bildung höhermolekularer Abbauprodukte hin. Auch bei der Gaschromatographie des mit Pyridin-Acetanhydrid acetylierten Gemisches der Abbauprodukte aus der Alkalikochung von II konnte festgestellt werden,⁷ dass die einzigen hervortretenden flüchtigen Komponenten die Acetate von Guajakol und der *cis*- bzw. *trans*-Form des Vinyl-aryläthers III sind. Ein Versuch, neben III und IV weitere charakterisierbare Abbauprodukte zu isolieren, erscheint daher, auch bei einer Verfeinerung der chromatographischen Methoden, als wenig aussichtsreich.

In der vorliegenden Arbeit wählten wir den *D,L*-*erythro*-Isoeugenolglykol- β -(2-methoxyphenyl)-äther Va⁸ als Modell zur Untersuchung der Reaktionsweise des Strukturtyps I. Der Austausch der γ -Hydroxymethylgruppe in II gegen eine Methylgruppe bedeutet zwar, dass der Isoeugenolglykol- β -(2-methoxyphenyl)-äther (V) stärker als II von den *p*-Hydroxyarylglycerin- β -arylätherstrukturen im Lignin abweicht, bietet aber den Vorteil, dass beim alkalischen Abbau kein Formaldehyd in Freiheit gesetzt wird.

Die Alkalikochung der *erythro*-Form Va des Isoeugenolglykol- β -(2-methoxyphenyl)-äthers erfolgte durch 24-stündiges Erhitzen in 0,5 M NaOH auf 140°. Eine Kochungstemperatur von 170° führt bei einer Reaktionsdauer von drei Stunden im wesentlichen (Dünnschicht- und Gaschromatographie) zu den gleichen Ergebnissen. Das Gemisch der phenolischen Abbauprodukte wurde auf einer Kieselgelsäule im Laufmittel Aceton-Hexan 1:2 aufgetrennt. Der Reihe nach wurden die in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen eluiert.

Tabelle 1. Aus der Alkalikochung von Va isolierte Reaktionsprodukte.

- Guajakol (IV)
- Isoeugenol
- 4-Hydroxy-3-methoxy- β -methylstyryl- β -(2-methoxyphenyl)-äther (VI)
- Guajacylacetone (VII)
- threo*-Isoeugenolglykol- β -(2-methoxyphenyl)-äther (Vb)
- 1,1-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-propan (VIII)
- 3,4-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-5-(2-methoxyphenoxy)-2-hexanon (IX)

Nach den Ergebnissen der Alkalikochung von Verbindung II war die Isolierung von Guajakol (IV) sowie des Vinyl-aryläthers VI zu erwarten. Allerdings erfolgt die Bildung des Enoläthers VI hier durch Abstrahierung des Protons am β -Kohlenstoffatom der Seitenkette des intermediären Chinonmethids X, während der Enoläther III durch eine Retroaldolkondensation des Chinonmethids von II unter Bildung von Formaldehyd entstanden sein sollte. Zur Charakterisierung wurde VI zur stabilen Dihydroverbindung XI mit Pd/Aktivkohle hydriert.

Unter den übrigen Abbauprodukten von Va nimmt das Guajacylaceton VII eine Schlüsselstellung ein. Es entspricht dem beim Abbau von II nicht aufgefundenen Phenylpropanrest aus solchen Einheiten, deren β -Alkyl-aryl-ätherbindung unter Freilegung von Guajakol gespalten wurde. Die Bildung von Guajakol kann hier — in Analogie zum Abbau von nicht phenolischen Arylglycerin- β -arylätherstrukturen⁹ — über eine Epoxydstufe formuliert werden. Beim Abbau von V wird das nicht fassbare Epoxyd XII zum Isoeugenolglykol XIII hydrolysiert; dieses selbst ist aber nicht alkalistabil, sondern geht über eine Chinonmethidzwischenstufe XIV in das unter den angewandten Reaktionsbedingungen verhältnismässig stabile Guajacylaceton (VII) über. Man kann sich jedoch auch eine intramolekulare Öffnung des Epoxydringes in XII, die direkt zum Chinonmethid XIV führt, vorstellen. Das Endergebnis ist in beiden Fällen das gleiche.

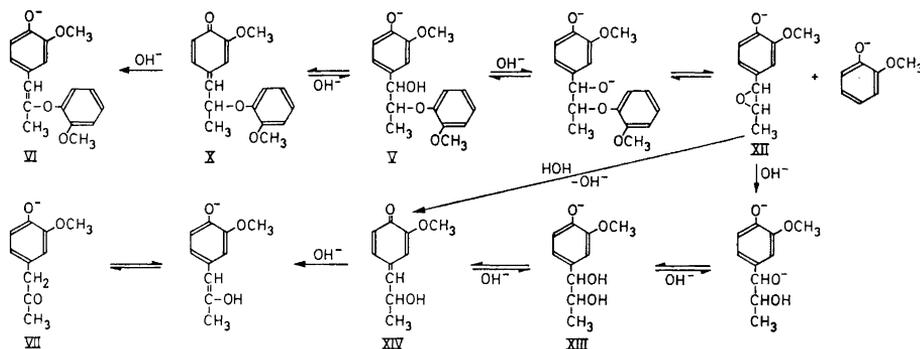


Abb. 2.

In Abb. 2 sind diese „primären“ Abbauschritte bei der Alkalikochung von Verbindung V aufgeführt. Sie sollen von „Sekundärreaktionen“, die, wie die Isolierung der Verbindungen VIII und IX zeigt (Abb. 3), Kondensationsreaktionen zwischen den primären Abbauprodukten darstellen, unterschieden werden.

Die reversible Bildung des Chinonmethids X aus der *erythro*-Form Va unter den Bedingungen der Alkalikochung wird durch die Isolierung der *threo*-Form Vb des Isoeugenolglykol- β -(2-methoxyphenyl)-äthers angezeigt. Die Isomerisierung von Va bzw. Vb durch Alkali bei höheren Temperaturen kann durch Kernresonanzspektroskopie verfolgt werden.¹⁰ Bei Modellverbin-

dungen mit verätherter phenolischer Hydroxylgruppe besteht diese Möglichkeit zur Isomerisierung nicht. In Übereinstimmung damit steht die Stabilität der beiden D,L-Paare des Veratrylglycerins unter den Bedingungen der Alkali-kochung.¹¹

Für Isoeugenolglykol (XIII) bzw. dessen Chinonmethid XIV als mögliche Zwischenstufe bei dem zu Guajacylaceton (VII) führenden Abbauweg spricht der Befund, dass die Verbindung XIII selbst bei der Alkalikochung das Keton VII in über 80-proz. Ausbeute liefert. Diese Reaktion verläuft wesentlich rascher als der Abbau von Va.

Im Verhältnis zu der bei der Alkalikochung von Va gebildeten Menge Gua-jakol ist die Menge der erhaltenen Phenylpropanderivate — Guajacylaceton neben wenig Isoeugenol — auffallend gering (s. exp. Teil). Dass ein Teil des ursprünglich gebildeten Guajacylacetons zu Sekundärprodukten weiter-reagiert, wird durch die Isolierung des 1,2-Diaryläthans IX vom Schmp. 191—193°, das durch eine Michael-Addition des Enolatanions von Guajacyl-aceton an das Chinonmethid X entstanden sein sollte, bewiesen. Wie IX weist auch das gleichzeitig mit dieser Verbindung aus der Kolonne eluierte, nicht kristallisierende Substanzgemisch eine starke IR-Absorption bei 1725 cm⁻¹ (unkonjugierte Ketogruppe) auf; es enthält offenbar Stereoisomere von IX und höhermolekulare Verbindungen ähnlichen Strukturtyps. Der Dimethyl-äther XV des Diaryläthans IX konnte in mässiger Ausbeute durch Umsetzung des Chinonmethids X mit Veratrylaceton in Dimethylsulfoxyd-Benzol in Gegenwart katalytischer Mengen Kalium-*tert.*-butylat und anschliessender Methylierung des rohen Reaktionsproduktes dargestellt werden.

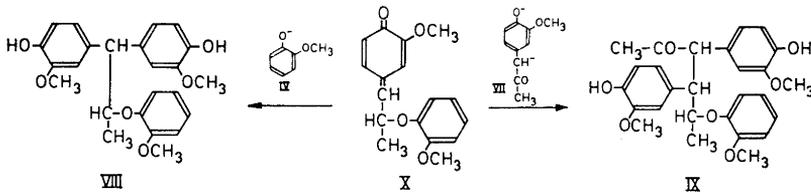


Abb. 3.

Auch ein Teil des primär gebildeten Guajakols reagiert weiter mit dem Chinonmethid X unter Bildung des kristallisierten 1,1-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-propan (VIII). Die Synthese dieser Verbindung gelang durch säurekatalysierte Kondensation von Va mit Guajakol.

Durch sekundäre Kondensationsreaktionen, wie sie zu den Verbindungen VIII und IX führen (Abb. 3), wird das relativ einfache Bild des alkalischen Abbaus von Verbindung Va verwischt. Das gleiche gilt in noch stärkerem Masse für den alkalischen Abbau des Guajacylglycerin- β -(2-methoxyphenyl)-äthers (II) und der Ligninstrukturen vom Typ I. Beim alkalischen Abbau der Modellverbindung II, auf den in einer späteren Mitteilung zurückgekommen werden soll, nehmen Homovanillin (XVI) und 3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-hydroxy-2-propanon (XVII) die dem Guajacylaceton beim alkalischen Abbau des Modells Va entsprechende Stellung ein. Im Gegensatz zum

Guajacylaceton sind die Verbindungen XVI und XVII sehr empfindlich gegen Alkali und konnten daher unter den Abbauprodukten von II bisher nicht aufgefunden werden. Sekundäre Kondensationsreaktionen solcher beim alkalischen Holzaufschluss primär entstehenden Struktureinheiten werden der Fragmentierung des Lignins zu Bruchstücken niedrigen Molekulargewichts entgegenwirken.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alkalikochung von D,L-erythro-Isoeugenolglykol- β -(2-methoxyphenyl)-äther (Va). Eine Lösung von 4 g Va in 80 ml 0,5 M NaOH wurde in einem Stahlautoklaven unter N_2 24 Stunden auf 140° erhitzt. Nach Sättigen mit CO_2 wurde dreimal mit je 50 ml $CHCl_3$ ausgeschüttelt. In der wässrigen Phase blieben nur sehr geringe Mengen an organischem Material zurück. Die Chloroformphase wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt, der gelb gefärbte ölige Rückstand in 100 ml Aceton-Hexan 1:2 gelöst und auf eine Kieselgelsäule (150 \times 6 cm, Laufmittel Aceton-Hexan 1:3) aufgebracht. Das im Fraktionssammeler aufgefangene Eluat wurde mittels Dünnschichtchromatographie (Aceton-Hexan 1:3, Kieselgel G, Merck; Sprühreagens diazotierte Sulfanilsäure) untersucht. Der Inhalt einer geeigneten Anzahl von Gläsern wurde vereinigt, worauf nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum die Fraktionen 1–6 erhalten wurden; nachfolgendes Auswaschen der Säule mit Aceton-Hexan-Methanol 1:1:1 gab Fraktion 7.

Fraktion 1 (688 mg) bestand aus einem Gemisch von Guajakol (Hauptmenge) und Isoeugenol (gaschromatographisch bestimmt).

Fraktion 2 (389 mg) bestand aus durch Guajakol geringfügig verunreinigtem Vinylaryläther VI. Bei Hydrierung von 105 mg des Produktes in abs. Äthanol mit 10 % Pd/Aktivkohle als Katalysator wurden nach Aufnahme von einem Mol H_2 und Destillation des nach Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibenden Öles bei 130°/0,001 mm 74 mg 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-methoxy-phenoxy)-propan (XI) erhalten. (Gef.: C 71,21; H 6,90. Ber. für $C_{17}H_{20}O_4$ (288,35): C 70,81; H 6,99).

Fraktion 3 enthielt 157 mg Guajacylaceton, identifiziert durch Vergleich des NMR-Spektrums und des IR-Spektrums mit Spektren einer nach Hibbert *et al.*¹² dargestellten Vergleichsprobe.

Fraktion 4 (922 mg). Nach Animpfen mit Vb kristallisierten aus Essigester-Hexan 352 mg *threo*-Isoeugenolglykol- β -(2-methoxyphenyl)-äther (Vb) vom Schmp. 112–114° (Lit. Schmp.⁸ 114–115°). Aus der Mutterlauge wurden 210 mg des Ausgangsmaterials erhalten. Die zurückbleibende Mutterlauge enthielt noch weitere Mengen Va und Vb, wie durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel gezeigt werden konnte (Laufmittel Benzol-Essigester 1:4; Kieselgel G, Merck; Sprühreagens diazotierte Sulfanilsäure; R_F -Werte: Va 0,23; Vb 0,20).

Fraktion 5 (40 mg) wurde nicht weiter untersucht.

Fraktion 6, 1,015 g zähflüssiges Öl. Aus Essigester-Hexan kristallisierten nach Zusatz von Hexan 420 mg 1,1-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-methoxy-phenoxy)-propan (VIII). Umkristallisation aus dem gleichen Lösungsmittel gab unregelmässige Prismen vom Schmp. 145–148°, die mit synthetischem Material (s.u.) keine Schmelzpunktsdepression zeigten. (Gef.: C 70,60; H 6,34; OCH_3 22,77. Ber. für $C_{24}H_{28}O_6$ (410,45): C 70,23; H 6,34; OCH_3 23,39). Mit Acetanhydrid-Pyridin wurde ein öliges Diacetat erhalten: Kp. 180°/0,001 mm. (Gef.: C 67,88; H 6,21; OCH_3 19,13. Ber. für $C_{28}H_{30}O_8$ (494,55): C 68,00; H 6,11; OCH_3 19,45).

Aus der Mutterlauge von VIII kristallisierten nach weiterer Zugabe von Hexan 270 mg des 3,4-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-5-(2-methoxy-phenoxy)-2-hexanons (IX) aus; Schmp. 191–193° aus Essigester-Hexan. (Gef.: C 69,25; H 6,41; OCH_3 20,14. Ber. für $C_{27}H_{30}O_7$ (468,51): C 69,56; H 6,48; OCH_3 19,95). Diacetat von IX, weisse Nadeln vom Schmp. 170–172° aus Essigester-Hexan. (Gef.: C 67,46; H 6,14; OCH_3 17,22. Ber. für $C_{31}H_{34}O_9$ (650,58): C 67,62; H 6,22; OCH_3 16,91). Durch Methylierung von IX mit Dimethylsulfat entstand das 3,4-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-5-(2-methoxy-phenoxy)-2-hexanon (XV). Farblose, grobe Prismen vom Schmp. 142–143° aus Essigester-Hexan oder wässr. Äthanol; keine Schmelzpunktsdepression mit synthetischem Material (s.u.). (Gef.: C 70,12; H 6,95. Ber. für $C_{26}H_{34}O_7$ (496,56): C 70,43; H 6,93).

Fraktion 7. Das nach dem Vertreiben des Lösungsmittels zurückbleibende Harz wog 1,016 g. Das IR-Spektrum dieses Harzes weist ebenso wie der Rückstand der Mutterlauge der Verbindungen VIII und IX im IR-Bereich eine starke Bande bei 1725 cm^{-1} auf. Die Gelfiltrierung (Sephadex G 50 F, Lösungsmittel Dimethylsulfoxyd, Detektor LKB-Uvicord bei $\lambda=2800\text{ \AA}$) zeigt die Gegenwart von höhermolekularen Reaktionsprodukten in der Mutterlauge von Fraktion 6 und in Fraktion 7. Auf eine weitere Auftrennung dieser komplexen Substanzgemische wurde verzichtet.

Alkalikochung von Guajacylglycerin- β -(2-methoxyphenyl)-äther (II). Die erythro-Form⁹ der Verbindung II (50 mg) wurde in 5 ml 0,5 M NaOH 6 Stunden auf 140° erwärmt. Dann wurde mit verdünnter HCl auf pH 4 angesäuert und die Lösung dreimal mit CHCl_3 extrahiert. Die Dünnschichtchromatographie des öligen Reaktionsproduktes (Aceton-Hexan 1:1, Kieselgel G, Merck; Sprühreagens diazotierte Sulfanilsäure bzw. Formalinkonz. H_2SO_4 1:9) gab neben Guajakol und dem Vinyl-aryläther III⁹ keine weiteren deutlich abgegrenzten Flecke. Starke Schwanzbildung sowie in dem verwendeten System nicht wanderndes Material konnten beobachtet werden.

Alkalikochung von Isoeugenolglykol (XIII). Isoeugenolglykol¹³ (641 mg) wurde in 15 ml 0,5 M NaOH 3 Stunden auf 140° erhitzt. Es wurde wie bei der Kochung von Va aufgearbeitet und das ölige Reaktionsprodukt auf einer Kieselgelsäule im Laufmittel Aceton-Hexan 1:2 aufgetrennt. Auf diese Weise wurde 546 mg dünn-schichtchromatographisch einheitliches Guajacylacetone isoliert. IR- und NMR-Spektrum identisch mit dem von synthetischem Material.¹²

Synthesen

1,1-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-methoxy-phenoxy)-propan (VIII). 510 mg Va wurden mit 1,5 g Guajakol und 14 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 2 ml Toluol 18 Stunden auf 70° erwärmt. Danach wurde mit 10 ml Toluol verdünnt, die Lösung mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel und ein Teil des Guajakols im Vakuum vertrieben. Aus CCl_4 kristallisierten 230 mg schwach rosafarbene seidenglänzende Blättchen, die bei etwa $60-62^\circ$ schmelzen und noch Lösungsmittel lose gebunden enthalten. Nach Umkristallisieren aus Essigester-Hexan erhielt man die Verbindung VIII in Form weisser, unregelmässiger Kristalle vom Schmp. $147-148^\circ$.

3,4-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-5-(2-methoxy-phenoxy)-2-hexanon (XV). Eine Lösung von 2-Methoxy-4-(β -(2-methoxy-phenoxy)-propyliden)-2,5-cyclohexadienon (X) in Benzol wurde durch Sättigen einer benzolischen Lösung von 0,5 g Va mit wasserfreiem HBr und anschliessendem Schütteln mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung bis zur bestehenden Gelbfärbung dargestellt (vergl. Lit.¹⁴). Die mit Na_2SO_4 und anschliessend mit CaSO_4 (Sikkon, Fluka) getrocknete Lösung von X wurde auf einmal zu einer Lösung von 200 mg Veratryl-aceton¹⁵ und 90 mg Kalium-*tert.*-butylat in 50 ml DMSO gegeben. Nach drei Stunden wurde in 0,02 M HCl gegossen und mit Äther extrahiert; die ätherische Phase wurde nach Waschen mit Wasser über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach Einengen zurückbleibende Öl wurde in 5 ml Methanol gelöst und durch wechselweise Zugabe von Dimethylsulfat und 40-proz. KOH methyliert. Das fast farblose Reaktionsprodukt kristallisierte aus wässrigem Äthanol in farblosen Spiessen vom Schmp. $139-140^\circ$. Nach Umkristallisieren aus Essigester-Hexan wurden 41 mg farblose, unregelmässige Prismen vom Schmp. $141-142^\circ$ erhalten.

Alle untersuchten Verbindungen gaben zufriedenstellende IR- und NMR-Spektren. Die Elementaranalysen wurden unter Leitung von Herrn Dr. J. Zak am Mikroanalytischen Laboratorium am Inst. f. physik. Chemie der Univ. Wien ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. Adler möchten wir für wertvolle Diskussionen und Anteilnahme an dieser Arbeit danken.

LITERATUR

- 1a. Gierer, J. und Smedman, L. Å. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 1769, und vorangehende Arbeiten.
- b. Ashorn, T. *Soc. Sci. Fennica Commentationes Phys. Math.* **25** (1961) No. 8; Enkvist, T., Ashorn, T. und Hästbacka, K. *Paper Timber Helsinki* **44** (1962) 395.

- c. Adler, E., Falkehag, I., Marton, J. und Halvarson, H. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1313.
- e. Nimz, H. *Chem. Ber.* **88** (1966) 2638.
- f. Nakano, I., Suzuki, M., Saheki, S. und Migita, N. *Mokuzai Gakkaishi* **13** (1967) 208.
- 2a. Adler, E. und Eriksoo, E. *Acta Chem. Scand.* **9** (1955) 341.
- b. Kratzl, K., Kisser, W., Gratzl, J. und Silbernagel, H. *Monatsh.* **90** (1959) 771.
3. Miksche, G. E., Gratzl, J. und Fried-Matzka, M. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 1038.
4. Gierer, J., Lenz, B. und Wallin, N.-H. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 1469.
5. Ekman, K. H. *Tappi* **48** (1965) 398.
6. Marton, J., Marton, T., Falkehag, S. I. und Adler, E. *Advan. Chem. Ser.* **59** (1966) 125.
7. Miksche, G. E. und Halvarson, H. *Unveröffentlicht.*
8. Adler, E., Delin, S. und Miksche, G. E. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 1035.
9. Gierer, J. und Norén, I. *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 1713.
10. Miksche, G. E. *Unveröffentlicht.*
11. Gierer, J. und Norén, I. *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 1976.
12. Kulka, M. und Hibbert, H. *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 1180.
13. Ishihara, T. und Kondo, T. *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan* **21** (1957) 250.
14. Adler, E. und Stenemur, B. *Chem. Ber.* **89** (1956) 291.
15. Eastham, A. M., Fisher, H. E., Kulka, M. und Hibbert, H. *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 26.

Eingegangen am 16. Juli 1968.