

UNTERSUCHUNGEN MIT BORTRIFLUORID UND DESSEN KOMPLEXEN

Von

Z. CSÜRÖS und Gy. DEÁK

Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 2. März 1958)

Zur Ausführung von Reaktionen, die das schwierig zu handhabende und dosierbare gasförmige Bortrifluorid katalysiert, werden statt Bortrifluorid häufig dessen flüssige Komplexe verwendet. Man bevorzugt den ätherischen Komplex, da dieser ohne Zersetzung destilliert und der Äther dank seines inaktiven Charakters die wenigsten Reaktionen stört. INHOFFEN [1] führte mittels Bortrifluorid D₂-Vitamin in Isotachysterin, WALKAVE und ZECHMEISTER [2] Dehydro- β -carotin in Isocryptoxanthin über. Bortrifluoridätherat eignet sich vorzüglich zur Entfernung von Oxygruppen aus Steranverbindungen und zur Bildung von Doppelbindungen. HERZOG und Mitarbeiter [3] bedienten sich dieser Methode zur Überführung von Äthylcholan-3- α -11- β -17- β -triol in $\Delta^{9,11}$ -Äthylcholan-3 α , 17 β -Diol. Der ätherische Komplex aktiviert auch die Kohlenstoff-Doppelbindung. SAWGORODNI [4] gewann in Gegenwart von Bortrifluoridätherat aus o-Chlorphenol und Cyclohexen das o-Chlorphenyl-cyclohexyläther, CONDON [5] stellte aus Toluol und Propylen Propylbenzol her.

PINES und Mitarbeiter [6] alkylierten Thiophen, HARTOUGH und KOSAK [7] sowie HAID und LEWINE [8] acylierten mittels Bortrifluoridätherat und Olefinen bzw. Säureanhydriden. Die Methode ist auch zur Acylierung substituierter Thiophene geeignet [9, 10]. Mit gutem Ergebnis kann der ätherische Komplex zur Veresterung verwendet werden, so z. B. zur Darstellung der Acylester der p-Aminosalicylsäure [11]. Erfolgreich wurde Bortrifluoridätherat auch zur Katalyse der WAGNER—MEERWEIN-Umlagerung benutzt. WITKOP und EK [12] fanden, daß 2,2-Diphenyl-1-methyl-4-indoxyl mit Hilfe dieser Methode in 3,3-Diphenyl-1-methyl- Ψ -oxindol überführt werden kann.

Neben dem ätherischen sind auch die phosphorsauren und die schwefelsauren Komplexe von großer praktischer Bedeutung. TOPTSCHIJEW und Mitarbeiter [13—16] führten die Alkylierung des Isopentans und aromatischen Kohlenwasserstoffe mittels phosphorsaurer-, pyrophosphorsaurer- und schwefelsaurer Komplexe aus.

Nach Literaturangaben werden außer dem ätherischen und den mit anorganischen Oxysäuren gebildeten Komplexen — obwohl nur in geringerem Maße — auch die mit anderen Molekeln von Donorcharakter gebildeten Komplexe verwendet. WUNDERLY und SOWA [17] benutzten den mit Eisessig gebildeten Komplex zur Herstellung von Cyclohexylacetat aus Cyclohexen und Essigsäure, KNIGHT und Mitarbeiter [18] verwendeten Ölsäure und Ameisensäure zur Darstellung von Stearinsäure. HAUSER und Mitarbeiter [19] gewannen aus Acetophenon und Essigsäureanhydrid in Gegenwart des Komplexes des Bortrifluorids mit Eisessig, mit besserer Ausbeute Benzolaceton als durch Sättigung des Reaktionsgemisches mit Bortrifluorid. SOWA und NIEUWLAND [20] fanden, daß der Komplex des Acetamids mit Bortrifluorid rasch mit Alkoholen und Phenolen reagiert, und daß dabei Acetate entstehen. BRETSCHNEIDER [21] bediente sich des mit Anisol gebildeten Komplexes zur Darstellung von β -Phenylglycosiden aus β -Pentaacetylglucose und Phenolen.

Auf Grund der Molekularstruktur und des chemischen Verhaltens gleicht das Bortrifluorid dem Aluminiumchlorid. Somit ist zu erwarten, daß es nur in stöchiometrischen Mengen eine katalytische Wirkung ausübt. Diese Bedingung wird bei der Sättigung des Reaktionsgemisches durch Einleiten von gasförmigem Bortrifluorid erfüllt. In einigen Fällen jedoch, besonders bei Anwendung eines Komplexes fand man, daß auch »katalytische« Mengen zur Ausführung der Reaktion genügten. Nach LEVAS [22] katalysiert bereits eine geringe Menge Bortrifluorid die Alkylierung von Phenolen mit Cyclohexen. Bei den Veresterungsreaktionen reichen im allgemeinen schon 1—2% Bortrifluoridätherat aus. SCHAEFER und DOUB [11] verwendeten jedoch 4—5 Mol Ätherat zur Veresterung von einem Mol p-Aminosalicylsäure. Zur Acylierung von Thiophen und Furan mittels Säureanhydrid verwendeten HARTOUGH und KOSAK [7], HAID und LEVINE [8] sowie LEVINE und Mitarbeiter [23] katalytische Mengen des Bortrifluoridkomplexes.

Wie aus Obigem ersichtlich, können außer Bortrifluorid auch dessen Komplexe mit anorganischen Oxysäuren und mit organischen Verbindungen als Katalysatoren verwendet werden. Doch sind nur wenige Literaturangaben darüber zu finden, welche Wirkung ein Komplex anstelle des Bortrifluorids auf die Reaktion ausübt. Auch ist noch ungeklärt, wann katalytische und wann äquimolekulare Mengen zur Erreichung gleicher Ausbeuten erforderlich sind. Bei unseren Untersuchungen mit Bortrifluorid machten wir oft Beobachtungen [24—26], die annehmen ließen, daß zwischen dem angewandten Lösungsmittel und der zur katalytischen Wirkung erforderlichen Menge Bortrifluorid eine enge Beziehung besteht. Weiterhin stellten wir fest, daß der Charakter des Donormoleküls des Borfluoridkomplexes keinesfalls indifferent in Bezug auf den Verlauf der Reaktion ist. Ebenso neu ist unsere Beobachtung, daß auch das Reaktionsprodukt verschieden sein kann, je nach-

dem, ob mit Bortrifluorid ohne Lösungsmittel oder mit Komplexen in Lösungsmitteln gearbeitet wird. Im folgenden wollen wir über diese Untersuchungen berichten.

Als Modell zur Untersuchung des Wirkungsmechanismus des Bortrifluorids und dessen Komplexe wählten wir die kohlenhydratchemische Reaktion der Anomerisation der Zuckerester. Unter Anomerisation versteht man jene Reaktion, bei welcher die α - bzw. β -Formen der Zuckerester in Gegenwart eines Katalysators in ein Gemisch überführt werden, das die beiden Anomeren im Gleichgewicht enthält. Im Gleichgewicht ist stets jenes Anomer in nahezu quantitativer Menge vorhanden, in dem die an die Halbacetale

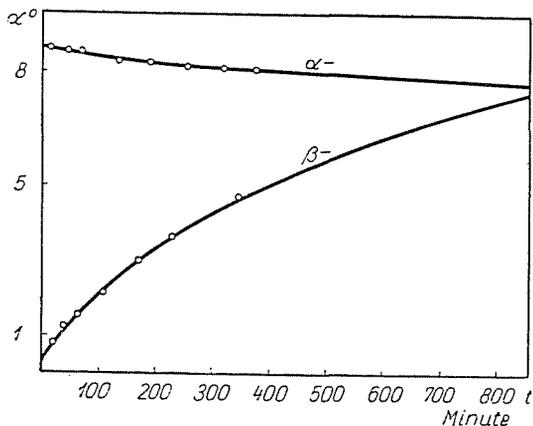


Abb. 1. Mit Bortrifluorid-Eisessigkomplex katalysierte Anomerisation von α - bzw. β -Pentaacetylglukose in Essigsäure-Essigsäureanhydrid-Gemisch 1 : 1

und an ihn benachbarten Kohlenstoffatome gebundenen Acetylgruppen zueinander in cis-Stellung stehen. So verwandeln sich z. B. die β -Acetate der Xylose, Mannose, Galaktose, Laktose und Glukose in die α -Form, die α -D-Fruktose in die β -Form. Als Katalysatoren können außer den starken anorganischen Säuren (wie Schwefelsäure, Perchlorsäure) auch die LEWIS-Säuren (Zinkchlorid, Stannichlorid, Bortrifluorid) verwendet werden. Die Reaktion spielt sich sowohl in amphiprotischen (Essigsäure, Essigsäureanhydrid) wie auch in aprotischen (Chloroform) Lösungsmitteln ab. Da in der Reaktion keine Nebenprodukte entstehen und die optische Drehung der beiden Anomeren verschieden ist, kann die Reaktion polarimetrisch gut verfolgt werden. Dies ist besonders hinsichtlich des wasserempfindlichen Bortrifluorids vorteilhaft, da bei Verwendung einer zum Temperieren geeigneten doppelmanteligen Polarisationsröhre die Probenahme überflüssig ist und der durch Feuchtigkeit verursachte Fehler so verringert wird.

Wir führten unsere Untersuchungen zunächst in Essigsäure, in Essigsäureanhydrid und in verschiedenen Gemischen dieser Lösungsmittel aus

und verwendeten die mit Eisessig bzw. mit Äther gebildeten Komplexe des Bortrifluorids als Katalysator. Wir fanden, daß wenn der essigsäure Komplex der Lösung der α - oder β -Pentaacetylglukose in einem Gemisch von Essigsäure-Essigsäureanhydrid zugegeben wird, die Drehung zum Schluß die gleiche, d. h. die Gleichgewichtslage von beiden Seiten zu erreichen ist. Die Menge des Katalysators beeinflusste lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit, auf die Gleichgewichtslage der Reaktion blieb sie ohne Wirkung. Die Gleichgewichtslage stellte sich — wenn auch wesentlich langsamer — auch dann ein, wenn das Molverhältnis des Katalysators und des Substrates kleiner als eins war. Den Verlauf der Reaktion zeigt Abb. 1.

Die Kontrolle der Meßergebnisse zeigte, daß die Reaktion in Essigsäure, in Essigsäureanhydrid sowie in ihren Gemischen kinetisch von erster Ordnung ist.

Wurde statt des essigsäuren der ätherische Komplex in gleicher Mol/Liter-Konzentration angewendet, so nahm die Geschwindigkeitskonstante ab. Die Meßergebnisse sind in Tab. I enthalten.

Tabelle I

Anomerisation von 0,1 Mol/Liter β -Pentaacetylglukose mit Komplexen des Bortrifluorids

Lösungsmittel	Katalysator	$(k_1 + k_2) \cdot 10^4, \text{Min}^{-1}$
Ac ₂ O	BF ₃ (AcOH) ₂	206,00
	BF ₃ Et ₂ O	76,50
AcOH	BF ₃ (AcOH) ₂	8,76
	BF ₃ Et ₂ O	5,20

Im Essigsäureanhydrid ist der Abfall größer als in Essigsäure. Diese Erscheinung unterstützt die Annahme, daß im Falle des ätherischen Komplexes nur ein Teil des Bortrifluorids katalysiert, den Rest hält der Äther gebunden, da dieser stärker basisch als das Lösungsmittel und als das Substrat ist. Da die Essigsäure eine stärkere Base als das Anhydrid ist, ist vom »inaktiven« Teil des Katalysators weniger vorhanden und auch die Differenz ist geringer.

Die Wirkung der Basizität des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist auch daraus ersichtlich, daß die im Essigsäureanhydrid gemessene Geschwindigkeitskonstante nahezu das Hundertfache der in Essigsäure gemessenen beträgt. Obgleich hier auch der Umstand eine Rolle spielt, daß nach unserer Annahme der Reaktionsmechanismus in beiden Lösungsmitteln verschieden ist, hängt die Geschwindigkeit auch von der Polarität des Lösungsmittels ab. Die Essigsäure und das Essigsäureanhydrid können als LEWIS-Basen betrachtet werden, da sie mit Bortrifluorid, das eine LEWIS-Säure ist, Verbindungen eingehen. In diesem Sinne ist das Essigsäureanhydrid eine

schwächere Base als die Essigsäure und das Bortrifluorid wird durch das Anhydrid entsprechend schwächer gebunden. Die Messungen wurden in verschieden zusammengesetzten Gemischen von Essigsäure und Essigsäureanhydrid ausgeführt und wir fanden, daß beim größerem Anhydridgehalt die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt (Tab. II, Abb. 2).

Tabelle II

Anomerisation von Pentaacetylglukose bei 25,3° C in Gemischen von Essigsäure-Essigsäureanhydrid durch essigsäuren Komplex des Bortrifluorids

Nr.	Molare Konzentration		BF ₃ Mol/Lit	(k ₁ + k ₂) · 10 ⁴ , Min ⁻¹
	Ac ₂ O	(AcOH) ₂		
1	0,0000	0,2020	0,125	3,20
2	0,0631	0,1142	0,125	3,52
3	0,0902	0,0690	0,125	7,85
4	0,1030	0,0475	0,125	17,40
5	0,1160	0,0260	0,125	38,70
6	0,1290	0,0000	0,125	206,00

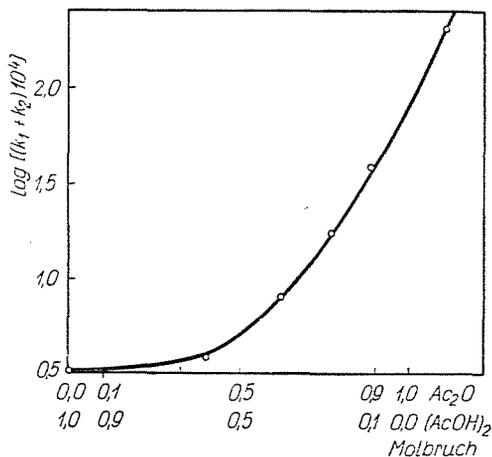


Abb. 2. Beziehung zwischen der Zusammensetzung des Lösungsmittels und der Geschwindigkeitskonstante in der mit Bortrifluorid-Eisessigkomplex katalysierten Anomerisation der β -Pentaacetylglukose in Eisessig-Essigsäureanhydrid-Gemischen

In Abb. 2 wurden die Molbrüche der Lösungsmittelkomponenten an der Ordinate und die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten an der Abszisse dargestellt. Aus der Abbildung ist gut ersichtlich, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit im Eisessig-Essigsäureanhydrid-Gemisch dem das Anhydrid charakterisierenden Wert zu nähern beginnt, wenn das Konzentra-

tionsverhältnis des Anhydrids so groß wird, daß sich die Verteilung des Katalysators zwischen den beiden Lösungsmitteln beträchtlich in Richtung der Bildung des weniger basischen Anhydridkomplexes verschiebt. Wenig Anhydrid im Eisessig ist relativ indifferent, d. h. es bindet noch kein Bortrifluorid.

Den Unterschied zwischen der Wirkung des Bortrifluorids und seiner Komplexe untersuchten wir an Anomerisationsreaktionen in chloroformischen Lösungen. Da der mit Eisessig gebildete Komplex im Chloroform unlöslich ist, der mit Anisol gebildete wegen seiner dunklen Farbe das Ablesen des Drehwertes verhindert, arbeiteten wir mit dem ätherischen Komplex. Zum ersten zeigte sich der Unterschied darin, daß bei Sättigung der chloroformischen Pentaacetylglukoselösung mit Bortrifluorid eine gallertige Ausscheidung zu beobachten war (der Komplex des Zuckeracetats mit Bortrifluorid), dagegen blieb die Lösung auch bei zwanzigfachem Überschuß des ätherischen Komplexes homogen. Aus der Tatsache, daß sich bei der Sättigungsreaktion nur etwa 50% des β -Anomers umwandelte, dagegen bei Anomerisierung der α -Pentaacetylglukose unter den gleichen Umständen das Produkt 22,7% β -Anomer enthielt, folgerten wir, daß in der ausgeschiedenen Gallerte keine oder nur eine langsame Reaktion vor sich geht. Verringerten wir die Konzentration der Lösung, so schied nur weniger des gallertigen Komplexes aus, während der α -Acetatgehalt des Produktes stieg, wie aus Tab. III ersichtlich.

Tabelle III

Anomerisation von β -Pentaacetylglukose in Chloroform mit Bortrifluorid Katalysator

Zuckerkonzentration in Mol/Liter	Spezifische Drehung des Produktes	Zusammensetzung des Produktes	
		α %	β %
0,256	60,5°	58	42
0,200	67	65	35
0,100	70	68	32
0,050	79,7	77	23

LINDBERGH [27] anomerisierte unter ähnlichen Bedingungen β -Glukoside, und die Umwandlung in die α -Form war trotz der gallertigen Ausscheidung nahezu quantitativ. Die Verschiedenheit des Verlaufes der beiden Reaktionen kann dadurch erklärt werden, daß die Glukosidanomerisation eine intramolekulare, die Esteranomerisation hingegen eine intermolekulare Reaktion ist.

Wie oben bereits erwähnt, konnten wir bei Anwendung des ätherischen Komplexes die Änderung der Drehung der homogenen, schwach gefärbten Lösung gut verfolgen. Wie aus Abb. 3 ersichtlich, kann die Reaktion in zwei Abschnitte geteilt werden.

In der ersten kurzen Periode stieg unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die anfängliche Drehung ($0,35^\circ$) innerhalb von drei Minuten auf 1° , wonach sie sich in der zweiten längeren Periode durchschnittlich um $0,2^\circ/\text{Min.}$ änderte. Nach Erreichung einer Drehung von $2,94^\circ$ konnte keine weitere Drehung beobachtet werden.

In der Annahme, daß die Anomalie durch den mit dem Katalysator in die Lösung gelangten basischen Äther verursacht wird, versetzten wir die Lösung des Substrates im Chloroform ebenfalls mit Äther. Die nach drei

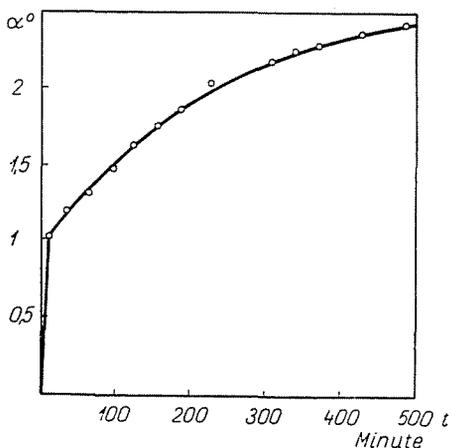


Abb. 3. Mit 2 Mol/Liter Bortrifluoridätherat katalysierte Anomerisation von 0,1 Mol/Liter β -Pentaacetylglucose im absoluten Chloroform

Minuten abgelesene Drehung nahm proportional der Menge des Äthers ab. Der Grund hierfür könnte sein, daß während das Substrat mit dem Bortrifluoridätherat eine Reaktion eingeht, im Verhältnis der Basizität der beiden Substanzen, und zwar des Zuckeracetats und des Äthers, Bortrifluorid vom Äther auf das Glukoseacetat übergeht. Hierbei geht infolge der relativ großen Konzentration des Katalysators eine rasche Anomerisation vonstatten. Da das in der Reaktion gebildete α -Anomer ebenfalls einen Komplex mit Bortrifluorid bildet, könnte erwartet werden, daß nach einer gewissen Zeit (sobald sich der durch die rasche Reaktion des β -Anomers und des Bortrifluoridätherat entstandene β -Zucker-Bortrifluoridkomplex in α -Zuckerkomplex verwandelt hat) die Reaktion zum Stillstand kommt. Dies findet tatsächlich statt, wenn Bortrifluorid verwendet und die Gaseinleitung zu Beginn der Eindickung der Lösung unterbrochen, d. h. weniger Bortrifluorid als die äquivalente Menge gebraucht wird. Im Reaktionsprodukt wurde bei vollständiger Sättigung gegenüber 48% α -Anomer nur 15% nachgewiesen. Bei Benutzung von Bortrifluoridätherat verlangsamt sich zwar die Reaktion, doch kommt sie nicht

zum Stillstand. In diesem Fall wird nämlich infolge des dynamischen Gleichgewichtes eine geringe Menge Bortrifluorid durch Vermittlung des Äthers auf den β -Zucker übertragen, und die Reaktion geht weiter. Die Anwesenheit des Äthers bewirkt auch, daß durch die Menge des Katalysators nur die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt wird, nicht aber das Gleichgewicht der Reaktion. Demgemäß verhält sich das Bortrifluorid als ein FRIEDEL—CRAFTS-Katalysator, während dessen ätherischer Komplex an der gleichen Reaktion als ein »echter« Katalysator teilnimmt.

Unsere Anomerisationsversuche zeigten, daß keine stöchiometrischen Mengen an Bortrifluorid nötig sind, wenn sich das Lösungsmittel mit dem Bortrifluorid koordinieren kann (Essigsäure, Essigsäureanhydrid), oder wenn außer dem Substrat noch eine weitere LEWIS-Base im Medium vorhanden ist (Äther).

Unsere weiteren Versuche dienten zur Klärung der Frage, ob dieser Anteil des Lösungsmittels auch bei anderen Reaktionen zu beobachten ist. Die Kondensation von Benzaldehyd und Acetophenon zu Chalkon scheint zur Entscheidung dieser Frage geeignet, da hier der als Lösungsmittel angewandte Eisessig die Reaktion nicht stört. BRESLOW und HAUSER [28] sättigten die Komponenten mit Bortrifluorid und erreichten so eine Ausbeute von 61%. Wir führten die Reaktion in Eisessig mit dem Bortrifluorid-Eisessig Komplex aus und fanden, daß die Ausbeute auch mit weniger als der äquivalenten Menge Bortrifluorid nahezu quantitativ sei und entgegen der BRESLOWschen Methode das Entstehen wesentlicher Mengen des Nebenproduktes nicht zu beobachten ist. Nach BRESLOW und HAUSER [28] ist das Nebenprodukt Benzaldiacetophenon, das aus Chalkon durch die MICHAEL-Kondensation entstanden ist. Sie stellten MICHAEL-Kondensation auch in der Reaktion von Benzaldehyd und Malonester fest, wobei mit Bortrifluorid-Katalysator nur das Benzaldimalonester, aber kein Benzalmalonester zu erhalten war. Unserer Erfahrung nach findet die MICHAEL-Kondensation im Eisessig nicht statt und selbst in Gegenwart vom überschüssigen Malonester entsteht nur Benzalmalonester. Es gelang uns demnach, durch das Lösungsmittel eine unerwünschte Nebenreaktion zu eliminieren und die Ausbeute zu erhöhen.

Die Versuche unterstützten unsere Annahme, daß der chemische Charakter des Lösungsmittels bzw. die Art der Anwendung des Bortrifluorids (unmittelbar oder als Komplex) nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch das Gleichgewicht und den Verlauf der durch Bortrifluorid katalysierten Reaktionen beeinflussen.

Die Untersuchungen zur Ermittlung von weiteren Daten bezüglich des Wirkungsmechanismus des Bortrifluorids und seiner Komplexe werden von uns fortgesetzt.

Zusammenfassung

Aus unseren Untersuchungen mit Bortrifluorid und dessen Komplexen stellten wir fest, daß zwischen dem chemischen Charakter des Lösungsmittels und der Menge des zur Vollendung der Reaktion erforderlichen Katalysators ein Zusammenhang besteht. Indem das Reaktionsprodukt mit dem Bortrifluorid einem Komplex bildet, ist in aprotischen Lösungsmitteln die stöchiometrische Menge erforderlich, während in amphiprotischen Lösungsmitteln auch katalytische Mengen ausreichen. Wir stellten fest, daß die Anwendung amphiprotischen Lösungsmitteln die Entstehung von Nebenprodukten in konsekutiver Reaktion verhindert und daher die Menge des Hauptproduktes erhöht wird.

Literaturverzeichnis

1. H. H. INHOFFEN, K. BRÜCKNER und R. GRÜNDEL : Ber. **87**, 1 (1954).
2. L. WALLCAVE und L. ZECHMEISTER : J. Am. Chem. Soc., **75**, 4495 (1953).
3. H. L. HERZOG, M. A. JEVIK und E. B. HERSHBERG : J. Am. Chem. Soc., **75**, 269 (1953).
4. (S. W. SAWGORODNI) С. В. Савгородный : Chem. Zbl., 9968 (1956), Жур. Общ. Хим. (J. allg. Chem.) **22**, (84) 1995 (1952).
5. F. E. CONDON : J. Am. Chem. Soc., **70**, 2265 (1948).
6. H. PINES, B. KVETINSKAS und J. A. VESELY : J. Am. Chem. Soc., **72**, 1568 (1950).
7. H. H. HARTOUGH und J. A. KOSAK : J. Am. Chem. Soc., **70**, 867 (1948).
8. J. V. HEID und R. LEVINE : J. Org. Chem., **13**, 409 (1948).
9. M. W. FARRAR und R. LEVINE : J. Am. Chem. Soc., **72**, 3695 (1950).
10. M. W. FARRAR und R. LEVINE : J. Am. Chem. Soc., **72**, 4433 (1950).
11. J. J. SCHAEFFER und L. DOUB : J. Am. Chem. Soc., **71**, 3364 (1949).
12. B. WITKOP und A. EK : J. Am. Chem. Soc., **73**, 5664 (1951).
13. (J. M. PAUSCHKIN und A. W. ТОРТСИЈЕВ) Я. М. Паушкин и А. В. Топчиев : Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. Ud SSR] **62**, 673 (1948).
14. (A. W. ТОРТСИЈЕВ und J. M. PAUSCHKIN) А. В. Топчи в, и Я. М. Паушкин : Доклады Академии Наук СССР. [Ber. Akad. Wiss. Ud SSR] **62**, 641 (1947).
15. (A. W. ТОРТСИЈЕВ, J. M. PAUSCHKIN und L. J. SCHERGAJEWA) А. В. Топчи в, Я. М. Паушкин и Л. Я. Шрга ва : Доклады Академии Наук СССР. [Ber. Akad. Wiss. Ud SSR] **64**, 81 (1949).
16. (J. M. PAUSCHKIN und A. W. ТОРТСИЈЕВ) Я. М. Паушкин и А. В. Топчиев : Жур. Приклад. Хим. (Jour. für angew. Chem.) **21**, 1065 (1948).
17. H. L. WUNDERLY und F. J. SOWA : J. Am. Chem. Soc., **59**, 1010 (1937).
18. H. B. KNIGHT, R. E. KOOS und D. SWERN : J. Am. Oil Chem. Soc., **31**, 1 (1954).
19. R. M. MANYIK, F. C. FROSTICK, JR., J. J. SANDERSON und C. R. HAUSER : J. Am. Chem. Soc., **75**, 5030 (1953).
20. F. J. SOWA und J. A. NIEUWLAND : J. Am. Chem. Soc., **55**, 5052 (1933).
21. H. BRETSCHNEIDER und K. BERAN : Monatsh. **80**, 262 (1949).
22. E. LEVAS : Chem. Abstr. **43**, 6173 (1949), Ann. Chim. [12], **3**, 145 (1948).
23. R. LEVINE, J. V. HEID und M. W. FARRAR : J. Am. Chem. Soc., **71**, 1207 (1949).
24. Z. CSÚRÖS und GY. DEÁK : Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (Unter Druck).
25. Z. CSÚRÖS und GY. DEÁK : Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (Unter Druck).
26. Z. CSÚRÖS, GY. DEÁK und GY. VARSÁNYI : Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (Unter Druck).
27. B. LINDBERG : Acta Chem. Scand. **2**, 426 (1948).
28. C. R. HAUSER und D. S. BRESLOW : J. Am. Chem. Soc., **62**, 2385 (1940).

Prof. Dr. Z. CSÚRÖS }
 GY. DEÁK } Budapest, Műegyetem rakpart 3., Ungarn.