

Notizen

Wittig-Reaktionen mit Cyanhydrinen sowie Redoxreaktion des 4-Nitromandelsäurenitrils

Gerhard Kofmehl* und Rolf Nuck

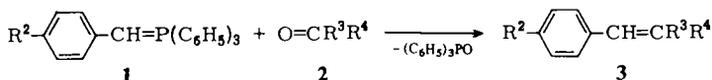
Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
Takustr. 3, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 5. März 1981

Wittig Reactions of Cyanohydrines and Redox Reaction of 4-Nitromandelonitrile

Substituted mandelonitriles **5** ($R^1 = H, OCH_3, NO_2$) react in the presence of sodium *tert*-butoxide as a base like the corresponding aldehydes with substituted benzylidetriphenylphosphoranes via the Wittig reaction to yield 4,4'-disubstituted stilbenes **8**, for which the (*E*)/(*Z*) stereoisomer ratios are given. Our results refer to a reaction with a preceding cyanohydrine-aldehyde equilibrium. 4-Nitromandelonitrile (**5a**) forms in a basic methanolic solution via a redox reaction a mixture of dimethyl 4,4'-azoxybenzenedicarboxylate (**11**) and methyl 4-nitrobenzoate (**12**).

Bei der Deprotonierung von Benzyltriphenylphosphonium-Salzen entstehen die im Ylid-Ylen-Gleichgewicht vorliegenden Benzylidetriphenylphosphorane **1**, die mit den Carbonylverbindungen **2** in einer Wittig-Reaktion zu den Ethylenen **3** reagieren.

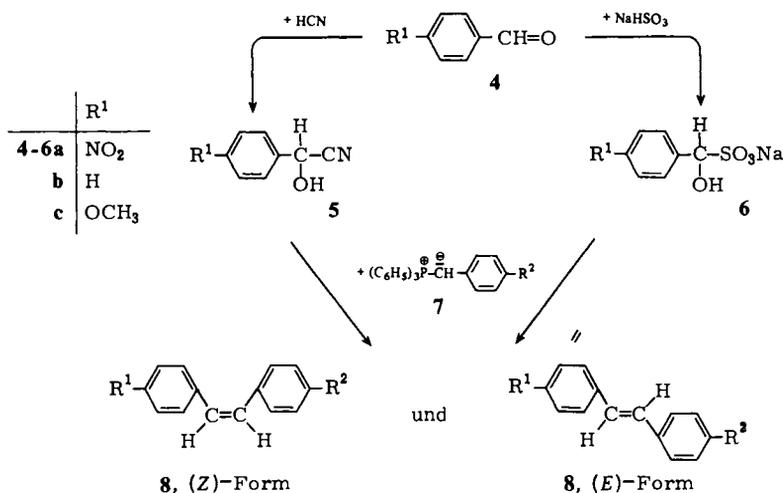


Bezüglich der Stereospezifität bzw. Stereobegünstigung der Wittig-Reaktion sei u. a. auf die Untersuchungen von *Bestmann* et al.^{1), House und Rasmousson} 2), *Wittig* et al.³⁾ sowie *Schlosser* und *Christmann*⁴⁾ hingewiesen.

Untersuchungen in unserem Arbeitskreis zeigten, daß nicht nur Carbonylverbindungen wie z. B. Benzaldehyd⁴⁾, sondern auch deren Addukte mit Natriumhydrogensulfid, die Natrium- α -hydroxysulfonate **6**, die Wittig-Reaktion einzugehen vermögen⁵⁻⁷⁾. Hierbei wurde sowohl für die Natrium- α -hydroxysulfonate als auch für die Aldehyde in Anwesenheit von Natriumhydrogensulfid über einen verstärkt stereobegünstigten, wenn nicht stereospezifischen Ablauf der Wittig-Reaktion berichtet⁵⁾.

Wie unsere weiteren Untersuchungen zeigten, gehen auch die Cyanhydrine die Wittig-Reaktion ein⁸⁾.

Zur Untersuchung des Substituenteneinflusses auf diese Reaktion setzten wir Mandelsäurenitril (**5b**) sowie die *para*-ständig substituierten Mandelsäurenitrile **5a** ($R^1 = NO_2$) und **5c** ($R^1 = OCH_3$) unter Einwirkung von Natrium-*tert*-butylat als Base mit Benzyltriphenylphosphoniumchlorid und seinen *p*-Methoxy- und *p*-Nitrosubstitutionsprodukten um. Die aus diesen durch Deprotonierung gebildeten Benzylidetriphenylphosphorane **7** werden auch als moderierte Ylide bezeichnet⁴⁾.



Tab. 1. Wittig-Reaktionen mit den substituierten Mandelsäurenitrilen **5a-c**: Ausbeuten und (*E*)/(*Z*)-Stereoisomerenverhältnisse der dargestellten Stilbene **8a-f**

Verbindung	Substituenten R ¹	R ²	Ausb. (%)	Stereoisomerenverhältnis (<i>Z</i>):(<i>E</i>)
8a	OCH ₃	H	62	0:100
8b	H	H	38	38:62
8c	NO ₂	H	8	1:99
8d	OCH ₃	OCH ₃	82	5:95
8a	H	OCH ₃	57	32:68
8e	NO ₂	OCH ₃	13	9:91
8e	OCH ₃	NO ₂	79	6:94
8c	H	NO ₂	77	29:71
8f	NO ₂	NO ₂	23	—

Im Falle einer Substitution durch eine Methoxygruppe sind diese in Richtung auf die reaktiven Ylide vom Typ des Methyltriphenylphosphorans, im Falle einer Substitution durch eine Nitrogruppe in Richtung auf die stabilen Ylide modifiziert, bei denen die Reaktivität durch elektronenziehende, induktiv oder mesomer wirksame Substituenten in α -Stellung zum Phosphor herabgesetzt ist.

Die Reaktionen wurden in Dioxan unter Stickstoff bei 100 °C und einer Reaktionsdauer von zwei Stunden durchgeführt. Die Konstitution der säulenchromatographisch gereinigten literaturbekannten Stilbene **8** wurde durch Massen- und IR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalysen gesichert. Das (*E*)/(*Z*)-Stereoisomerenverhältnis wurde jeweils gaschromatographisch ermittelt (Tab. 1).

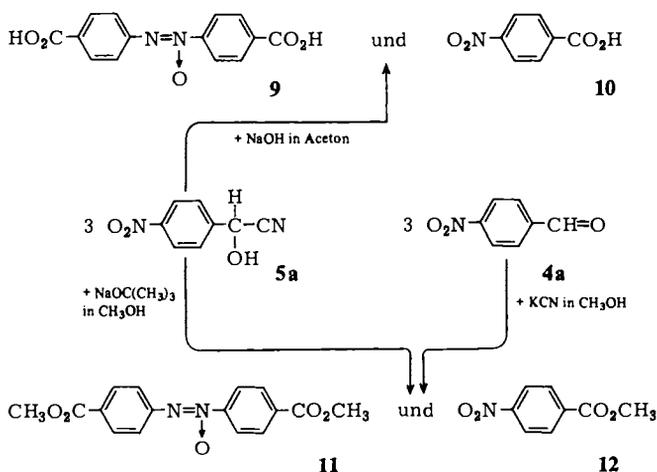
Nach Schlosser und Christmann⁴⁾ sollte mit sinkender Nucleophilie des Ylids, in Abhängigkeit von der Möglichkeit der Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen der *erythro*- und der *threo*-Betain-Form, über die Edukte in der Reihe OCH₃ < H < NO₂ eine Zunahme des (*E*)-Anteils am

Stereoisomergemisch zu erwarten sein. Bei unseren Versuchen konnte jedoch keine derartige Abhängigkeit festgestellt werden.

In Abhängigkeit von der Substitution im Cyanhydrin wurde jedoch im Falle der Nitro- sowie der Methoxy-Substitution das (*E*)-Isomere zu 91 – 100% erhalten, während für Mandelsäurenitril mit einem nur schwach erhöhten (*E*)-Anteil eine nahezu statistische Verteilung gefunden wurde.

Entgegen den Reaktivitätsverhältnissen bei den Aldehyden wird bei den Cyanhydrinen in der Reihenfolge $\text{NO}_2 < \text{H} < \text{OCH}_3$ ein Ansteigen der Ausbeute an den Stilbenen **8** verzeichnet. Auffällig sind die durchweg geringen Ausbeuten für die Wittig-Reaktion des 4-Nitromandelsäurenitrils (**5a**) zu den Stilbenen **8c**, **e** und **f**, die auf konkurrierende Redoxreaktionen dieses Cyanhydrins im basischen Medium zurückzuführen sind.

So wurden bei Zugabe von 1.1 Äquivalenten Natrium-*tert*-butylat zu einer methanolischen Lösung von **5a** unter Reduktion der Nitrogruppe zur Azoxygruppe sowie einer damit verbundenen Oxidation einer Aldehyd- zur Carboxylgruppe unter gleichzeitiger Veresterung zum Methylester 4,4'-Azoxybenzoldicarbonsäure-dimethylester (**11**) bzw. 4-Nitrobenzoesäure-methylester (**12**) in einer Ausbeute von 28 bzw. 30% erhalten.



Bei der Reaktion von **5a** in Aceton mit konz. wäßriger Natronlauge wurden nach Ansäuern analog die freien Carbonsäuren **9** bzw. **10** in Ausbeuten von 20 bzw. 44% erhalten.

In der Literatur liegt diesbezüglich nur wenig Vergleichsmaterial vor. Über ähnliche Effekte berichteten unserer Kenntnis nach lediglich Higashino et al.⁹⁾ im Zusammenhang mit einer Synthese von Chinazolinderivaten.

Die Redoxreaktionen laufen ausgehend von 4-Nitrobenzaldehyd (**4a**) vermutlich unter der Katalyse von Cyanid-Ionen ab, da **4a** in methanolischer Lösung in Gegenwart katalytischer Mengen Kaliumcyanid – jedoch nicht allein – ebenfalls zu 4,4'-Azoxybenzoldicarbonsäure-dimethylester (**11**) (38%) und 4-Nitrobenzoesäure-methylester (**12**) (46%) reagiert¹⁰⁾.

In Anlehnung an Grover et al.¹¹⁾ könnte die Reaktion zu den Methylestern in Gegenwart von Cyanid-Ionen über die Zwischenstufe eines Carbonsäurecyanids unter Hydrid-Ionen-Abspaltung verlaufen.

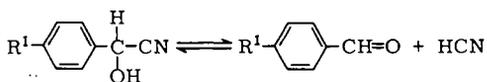
Eingehende Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus dieser Redoxreaktionen werden von uns in einer weiteren Arbeit beschrieben¹²⁾.

Bei der Synthese von **8f** konnte zusätzlich 4-Nitrotoluol als Nebenprodukt mit 24% Ausbeute isoliert werden, das offenbar durch alkalische Spaltung aus (4-Nitrobenzyliden)triphenylphos-

phoran entsteht, weil **5a** durch seine schnellere Redoxreaktion der Wittig-Reaktion entzogen wird.

Neben kinetischen Untersuchungen von *van der Werf* et al.¹³⁾ sowie *Aksnes* und *Songstad*¹⁴⁾, die sich mit der Hydroxid-Ionen-katalysierten Hydrolyse von Benzyltriphenylphosphonium-Salzen zu substituierten Toluolderivaten beschäftigten, beschrieben auch *Grayson* und *Keough*¹⁵⁾ die Bildung von 4-Nitrotoluol sowohl durch Alkohololyse von (4-Nitrobenzyliden)triphenylphosphoran als auch durch die Alkoholat-katalysierte Zersetzung des entsprechenden Phosphoniumsalzes.

Diese Ergebnisse sowie Untersuchungen zur Lage des Cyanhydrin-Aldehyd-Gleichgewichts mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie lassen den Schluß zu, daß in basischer Lösung nicht die Cyanhydrine selbst die Wittig-Reaktion eingehen, sondern die in einer schnellen HCN-Abspaltung gebildeten Aldehyde langsam in der Wittig-Reaktion umgesetzt werden.



Bei unseren Versuchen wurde in einem konstanten Gesamtvolumen von 2 ml CD₃OD bei unveränderter Cyanhydrin-Konzentration von $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ die Konzentration an Natrium-*tert*-butylat variiert. In sämtlichen zur Einstellung des Gleichgewichts untersuchten Ansätzen mit einem Cyanhydrin/Base-Verhältnis von 1 : 1, 2 : 3, 1 : 2 und 1 : 4 war im NMR-Spektrum schon nach wenigen Minuten kein Cyanhydrin mehr nachweisbar. Untersuchungen mit reduzierter Basenkonzentration bei einem Cyanhydrin/Base-Verhältnis von 3 : 2 zeigten im Kernresonanzspektrum sogar den vollständigen Zerfall der Cyanhydrine innerhalb von zwei Minuten nach Zusatz von Natrium-*tert*-butylat zur Cyanhydrinlösung.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für finanzielle Unterstützung gedankt. Für die Durchführung der gaschromatographischen Untersuchungen danken wir Frau *Ch. Foit* sowie Herrn Dr. *W. Lamer*.

Experimenteller Teil

4-Nitromandelsäurenitril (α -Hydroxy-4-nitrobenzolonitril) (5a**):** In Anlehnung an die Vorschrift von *Heller*¹⁶⁾ wurde die Lösung von 23.6 g (0.36 mol) KCN in 50 ml Wasser unter Eiskühlung bei 10–12 °C innerhalb 1 h zu einer Suspension von 50 g (0.33 mol) 4-Nitrobenzaldehyd in 190 ml Eisessig getropft. Anschließend wurde 1 h gerührt, wobei die Lösung eine grüne Farbe annahm. Nach Abfiltrieren wurde der Rückstand mehrfach mit Eisessig gewaschen und die Lösung mit dem vierfachen Volumen Wasser versetzt. Nach 24 h wurde das Rohprodukt abgesaugt und aus ca. 1.5 l Benzol mit Aktivkohle umkristallisiert. Nach mehrtägigem Aufbewahren im Kühlschrank wurden 21 g (36%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 112–115 °C (Lit.¹⁶⁾ 109–110 °C), isoliert. – MS: *m/e* = 178 (10%, M⁺), 151 (100, M – HCN), 150 (80, M – H, – HCN), 132 (17, M – NO₂), 105 (35, M – HCN, – NO₂), 77 (70, C₆H₅).

Allgemeine Darstellungsmethode für die Stilbene **8a–**f**:** 10 mmol Cyanhydrin **5** und 11 mmol Phosphoniumsalz wurden in 120 ml wasserfreiem Dioxan 30 min unter Spülen mit getrocknetem N₂ gerührt. Nach Zugabe von 2.14 g (22 mmol) Natrium-*tert*-butylat und 30 ml Dioxan wurde die Reaktionslösung mit einem vorher auf 105 °C temperierten Ölbad erwärmt und 2 h unter schwa-

chem Rückfluß gerührt. Die Lösung wurde ca. 15 min abgekühlt, und es wurde von ungelösten Bestandteilen abgesaugt. 10% der Lösung wurden zur Ermittlung des Stereoisomerenverhältnisses gaschromatographisch untersucht (Perkin-Elmer-Sigma-1, FID, 2-m-Metallsäule, 1/8', 1% SE-30, Serva, auf Chromosorb bzw. im Falle der Nitro-substituierten Verbindungen 3.5-m-Metallsäule, 1/8', 1% OV-17, Perkin-Elmer, auf Chromosorb, Temperaturbereich 75–340 °C, durchschnittliche Aufheizrate 12 °C/min).

90% des Filtrats wurden im Rotavapor bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in ca. 30 ml Toluol aufgenommen und über eine 60 cm lange (\varnothing 3 cm) Kieselgelsäule (Silica Woelm SC) in Toluol chromatographisch aufgetrennt. Nach dünn-schichtchromatographischer Untersuchung wurden die die Stilbene **8a–f** enthaltenden Fraktionen ($R_F = 0.44–0.73$) vereinigt und zur Trockene eingengt. Nach Ausheizen der Produkte bei 60–80 °C i. Vak. im Rotavapor bis zur Gewichtskonstanz (ca. 0.5 h) wurde die Ausbeute (bezogen auf 10 mmol Cyanhydrin, umgerechnet auf 100% Lösung) bestimmt. Das (*E*)-Isomere wurde durch Umkristallisieren des Stereoisomerenengemisches aus Methanol bzw. Toluol gaschromatographisch rein erhalten und über P_4O_{10} und Paraffin i. Vak. getrocknet. Die Konstitutionssicherung der bekannten Verbindungen wurde durch Schmelzpunktvergleich (Kofler-Mikroskop, unkorrigiert), IR- und MS-Spektren vorgenommen.

4-Methoxystilben (**8a**)

a) Aus 1.34 g Mandelsäurenitril (**5b**)¹⁷⁾ und 4.61 g (4-Methoxybenzyl)triphenylphosphoniumchlorid¹⁸⁾. Ausb. 1.19 g (57%).

b) Aus 1.63 g 4-Methoxymandelsäurenitril (**5c**)¹⁹⁾ und 3.88 g Benzyltriphenylphosphoniumchlorid²⁰⁾. Ausb. 1.30 g (62%). Farblose Kristalle aus Methanol, Schmp. 136–137 °C (Lit.^{21,22}) 136, 137 °C). – MS (70 eV): $m/e = 210$ (100%, M^+), 195 (17, $M - CH_3$), 179 (11, $M - OCH_3$), 165 (22, $C_{13}H_9$).

Stilben (**8b**): Aus 1.31 g **5b**¹⁷⁾ und 4.28 g Benzyltriphenylphosphoniumchlorid²⁰⁾. Ausb. 0.67 g (38%). Farblose Kristalle aus Methanol, Schmp. 125 °C (Lit.²¹) 124 °C). – MS (80 eV): $m/e = 180$ (100%, M^+), 179 (91, $M - H$), 178 (59, $M - 2H$), 165 (50, $M - CH_3$), 152 (15, $C_{12}H_8$).

4-Nitrostilben (**8c**)

a) Aus 1.34 g **5b**¹⁷⁾ und 4.77 g (4-Nitrobenzyl)triphenylphosphoniumchlorid²⁰⁾. Ausb. 1.72 g (77%).

b) Aus 1.78 g **5a** und 4.28 g Benzyltriphenylphosphoniumchlorid²⁰⁾. Bei der Zugabe von Natrium-*tert*-butylat färbte sich die Lösung infolge von Nebenreaktionen tiefrot bis schwarz. Ausb. 0.18 g (8%). Gelbe Kristalle aus Methanol, Schmp. 158–159 °C (Lit.²³) 152–154 °C). – MS (80 eV): $m/e = 225$ (M^+), 178 ($M - H$, $-NO_2$), 165 ($C_{13}H_9$), 91 (100%, C_7H_7).

4,4'-Dimethoxystilben (**8d**): Aus 1.63 g **5c**¹⁹⁾ und 4.61 g (4-Methoxybenzyl)triphenylphosphoniumchlorid¹⁸⁾. Das (*E*)-Isomere wurde aufgrund seiner geringen Löslichkeit in Toluol abgesaugt. Das gelöste (*E*)- bzw. (*Z*)-Stereoisomerenengemisch wurde wie beschrieben säulenchromatographisch isoliert. Gesamtausbeute 1.96 g (82%). Farblose Kristalle aus Toluol, Schmp. 216 °C (Lit.²⁴) 214–215 °C). – MS (80 eV): $m/e = 240$ (100%, M^+), 225 (64, $M - CH_3$), 165 (21, $C_{13}H_9$).

4-Methoxy-4'-nitrostilben (**8e**)

a) Aus 1.63 g **5c**¹⁹⁾ und 4.77 g (4-Nitrobenzyl)triphenylphosphoniumchlorid²⁰⁾. Ausb. 2.02 g (79%).

b) Aus 1.78 g **5a** und 4.61 g (4-Methoxybenzyl)triphenylphosphoniumchlorid¹⁸⁾. Infolge einer Nebenreaktion von **5a** kam es bei der Zugabe von Natrium-*tert*-butylat zu einer tiefroten bis

schwarzen Färbung der Lösung. Ausb. 0.33 g (13%). Orangefarbene Kristalle aus Methanol, Schmp. 130–131.5 °C (Lit.¹⁸) 131–132.5 °C). – MS (80 eV): $m/e = 255$ (91%, M⁺), 209 (18, M – NO₂), 178 (14, M – NO₂, – OCH₃), 165 (47, C₁₃H₉), 91 (100, C₇H₇).

4,4'-Dinitrostilben (8f): Aus 1.78 g **5a** und 4.77 g (4-Nitrobenzyl)triphenylphosphoniumchlorid²⁰). Bei der Zugabe von Natrium-*tert*-butylat kam es infolge einer Nebenreaktion von **5a** zu einer tiefroten bis schwarzen Färbung der Lösung. Nach Abziehen des Dioxans und Aufnahme des Rückstands in Toluol wurde das schwerlösliche (*E*)-Isomere abgesaugt und die Lösung wie beschrieben säulenchromatographisch aufgearbeitet.

In den ersten Fraktionen wurden 0.33 g (24%) des unpolaren Nebenproduktes *4-Nitrotoluol* ($R_F = 0.47$) erhalten, das nach Sublimation bei 51 °C (Lit.²⁵) 51.6 °C) schmolz. – MS (80 eV): $m/e = 137$ (100%, M⁺), 107 (13, M – NO), 91 (93, M – NO₂).

Anschließend wurde **8f** ($R_F = 0.33$) eluiert. Gesamtausb. 0.62 g (23%). Gelbe Kristalle aus Toluol, Schmp. 306–307 °C (Lit.²⁴) 303–304 °C). – MS (80 eV): $m/e = 270$ (100%, M⁺), 239 (15, M – H, – NO), 178 (32, M – 2 NO₂), 165 (31, C₁₃H₉).

Reaktion von 4-Nitromandelsäurenitril (5a) zu 4-Nitrobenzoesäure (10) und 4,4'-Azoxybenzoldicarbonsäure (9): 1.78 g (10 mmol) **5a** in 50 ml Aceton wurden unter Rühren und Wasserkühlung tropfenweise mit 20 ml 50proz. Natronlauge versetzt. Anschließend wurde mit 50 ml Wasser versetzt, mit verd. Salzsäure neutralisiert und das Aceton im Rotavapor abgezogen. Der Rückstand wurde abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Dieses Rohprodukt (1.20 g) wurde in Aceton aufgenommen und vom ungelösten Produkt abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden 740 mg (44%) **10** erhalten; Schmp. nach Sublimation bei 150 °C/0.02 mbar 237–238 °C (Lit.²⁶) 235–236 °C).

Aus dem Rückstand wurden durch Umkristallisieren aus Diethylenglycol-monomethylether 0.29 g (20%) **9** erhalten; Zers. bei 340–360 °C (Lit.²⁴) 360 °C (Zers.)).

Reaktion von 5a zu 4-Nitrobenzoesäure-methylester (12) und 4,4'-Azoxybenzoldicarbonsäuredimethylester (11): 0.89 g (5.0 mmol) **5a** wurden in 50 ml Methanol gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0.54 g (5.5 mmol) Natrium-*tert*-butylat in 25 ml Methanol versetzt. Anschließend wurde 2.5 h gerührt und nach Kühlen der Lösung über Nacht vom ausgefallenen **11** abgesaugt. Ausb. 0.22 g (28%). Nach Sublimation farblose Blättchen, Schmp. 208–209 °C (Lit.²⁷) 207 °C).

Aus dem Filtrat wurden nach Abziehen des Lösungsmittels und Reinigung über eine 50-cm-Kieselgel-Säule (Silica-Woelm SC) in Chloroform 0.27 g (30%) **12** erhalten; Schmp. 94 °C (Lit.²⁸) 96 °C).

¹) H. J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowski, Chem. Ber. **109**, 1694 (1976).

²) H. O. House und G. H. Rasmousson, J. Org. Chem. **26**, 4278 (1961).

³) G. Wittig, H. D. Weigemann und M. Schlosser, Chem. Ber. **94**, 676 (1961).

⁴) M. Schlosser und K. F. Christmann, Liebigs Ann. Chem. **708**, 1 (1967).

⁵) G. Koßmehl und B. Bohn, Angew. Chem. **85**, 230 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 237 (1973).

⁶) B. Bohn, Dissertation, Freie Universität Berlin 1976.

⁷) I. Sgustav, Freie Universität Berlin, persönliche Mitteilung.

⁸) R. Nuck, Dissertation, Freie Universität Berlin 1980.

⁹) T. Higashino, H. Goi und E. Hayashi, Chem. Pharm. Bull. **22**, 2493 (1974).

¹⁰) W. Kruthoff, Freie Universität Berlin, persönliche Mitteilung.

- 11) S. K. Grover, L. A. Yanovskaya, O. S. Chizhov, V. F. Kucherov und N. D. Zelinski, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 357.
- 12) G. Koßmehl, R. Nuck und W. Kruthoff, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- 13) C. A. van der Werf, W. E. McEwen und M. Zanger, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3806 (1959).
- 14) G. Aksnes und J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1426 (1962).
- 15) M. Grayson und P. T. Keough, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3919 (1960).
- 16) G. Heller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46**, 285 (1913).
- 17) S. L. Ruskin und M. Pfalz, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1471 (1938).
- 18) R. Ketcham, D. Jambotkar und L. Martinelli, *J. Org. Chem.* **27**, 4666 (1962).
- 19) E. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37**, 3173 (1904).
- 20) K. Friedrich und H. G. Henning, *Chem. Ber.* **92**, 2756 (1959).
- 21) O. H. Wheeler und H. N. Battle de Pabon, *J. Org. Chem.* **30**, 1473 (1965).
- 22) W. H. Brunner und J. Kustatcher, *Monatsh. Chem.* **82**, 100 (1951).
- 23) L. Weisler und R. W. Helmkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1167 (1945).
- 24) *Handbook of Chemistry and Physics*, 58th Ed., D-151 (1977/78).
- 25) H. V. Vogel, *Chemiker-Kalender*, Springer-Verlag, Berlin, New York, Heidelberg 1966.
- 26) L. W. Bass und T. B. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 460 (1924).
- 27) F. Meyer und K. Dahlem, *Liebigs Ann. Chem.* **326**, 340 (1903).
- 28) M. Reimer und H. R. Downes, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 949 (1921).

[88/81]