

Die vorliegenden Ergebnisse erwecken den Anschein, dass sich Formiat für diesen Zweck eher eignen dürfte als der bisher mit wechselndem Erfolg als Antidot verwendete Äthylalkohol.

SUMMARY

1. Competition among H-donors for catalase-H₂O₂-complex I has been studied in a system containing notatin, glucose, crist. liver catalase and H-donors, one of them being labelled with ¹⁴C.

2. Comparing formate, ethanol and methanol with each other, apparent *K*₁ and *Km*-values have been determined indicating an affinity ratio of 25:8:1. The apparent maximal velocity of the peroxidatic oxidation of alcohol is about three times that of formate.

3. Some suggestions with respect to kinetical treatment are made and medical aspects of competitive behaviour of H-donors are discussed.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität Bern

72. Diensynthesen mit Menthofuran

von Marc Häring

(8. I. 60)

Seit der erstmaligen Feststellung von **DIELS & ALDER**, dass Furan zur Diensynthese mit Maleinsäureanhydrid befähigt ist¹⁾, ist auch das im Pfefferminzöl vorkommende Furanderivat Menthofuran (I)²⁾ von verschiedenen Autoren auf sein Verhalten gegen dienophile Agenzien untersucht worden. So wurde z. B. das Additionsprodukt mit Maleinsäureanhydrid zur Isolierung des Menthofurans aus natürlichen Ölen³⁾, das p-Benzochinon-Additionsprodukt zur Gehaltsbestimmung solcher Öle an Menthofuran verwendet⁴⁾. **WIENHAUS & DÄSSLER**⁴⁾ stellten ausserdem fest, dass Menthofuran auch mit Acrolein und Crotonaldehyd **DIELS-ALDER**-Additionsprodukte bildet.

Eine vor einiger Zeit erschienene Mitteilung⁵⁾, wonach Furan, 2-Methylfuran (Sylvan) und 2,5-Dimethylfuran mit Azodicarbonsäure-diäthylester (II) zwar reagieren, aber keine fassbaren **DIELS-ALDER**-Addukte ergeben, veranlasst uns, kurz über einige etwa gleichzeitig von uns ausgeführte Diensynthesen von Menthofuran mit Azodicarbonsäure-diäthylester und anderen stickstoffhaltigen Philodienen zu berichten.

1) O. **DIELS & K. ALDER**, Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 554 (1929).

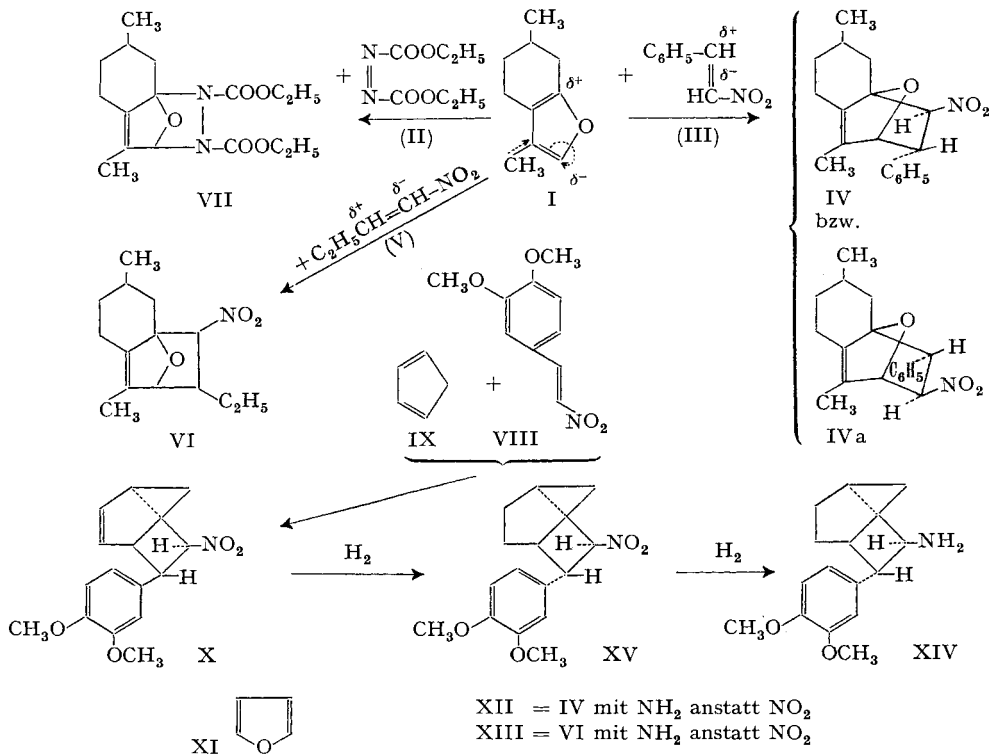
2) E. **GUENTHER**, The essential oils 2, 699, Van Nostrand Company, New York 1949.

3) R. H. **EASTMAN**, J. Amer. chem. Soc. 72, 5513 (1950).

4) G. **OHLOFF**, Ber. deutsch. pharmaz. Ges. 57, 353 (1952); H. **WIENHAUS & H. G. DÄSSLER**, Chem. Ber. 97, 260 (1958)

5) P. **BARANGER & J. LEVISALLES**, Bull. Soc. chim. France 1957, 704.

Es war bekannt⁶⁾, dass Furan, Sylvan und 2,5-Dimethylfuran mit 1-Phenyl-2-nitro-äthylen⁷⁾ (III) nicht reagieren. Wir fanden aber, dass Menthofuran (I) sich an III bei 150° mit guter Ausbeute anlagert. Für die Konstitution des Additionsproduktes kommen die Formeln IV und IVa in Betracht.



Für die Additionsweise unsymmetrisch substituierter Diene wurden bisher zwei bestimmende Faktoren in Erwägung gezogen, nämlich der sterische Faktor und die Verteilung der elektrischen Ladung⁸⁾. Am FISHER-STUART-Kalottenmodell ist zu erkennen, dass das die Nitrogruppe von III tragende C-Atom sterisch etwas mehr abgeschirmt ist als das die Phenylgruppe tragende. Die Ladungsverteilung an den bei der DIELS-ALDER-Addition beteiligten C-Atomen dürfte, auf Grund des Hyperkonjugations-Effektes der β -Methylgruppe des Menthofurans einerseits und der Akzeptorwirkung der Nitrogruppe bei III andererseits, so liegen wie es im Formelschema angedeutet ist. Sowohl der sterische wie die polarisierenden Effekte machen somit beide die Formel IV wahrscheinlicher als IVa. Die Konfiguration müsste nach den von ALDER⁹⁾ aufgestellten stereo-

⁶⁾ C. H. F. ALLEN, A. BELL & J. W. GATES, J. Amer. Chem. Soc. 67, 521 (1939); J. org. Chemistry 8, 373 (1943).

⁷⁾ Organic Synth. Coll. Vol. I, 405 (1932), J. Wiley, New York.

⁸⁾ H. L. HOLMES in ADAMS, Organic Reactions 4, 63-64 (1948), J. Wiley, New York. – W. C. WILDMAN, R. B. WILDMAN, W. T. NORTON & J. B. FINE, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1912 (1953) untersuchten die Additionsweisen von III an zahlreiche unsymmetrisch substituierte Diene.

⁹⁾ K. ALDER, Neuere Entwicklung der Diensynthese, Experientia, Suppl. II; XIV. Internat. Kongress für Reine und Angew. Chemie (Zürich 1955), S. 93-94, Birkhäuser-Verlag, Basel. Dort ist auch die ältere Literatur zitiert.

chemischen Regeln der Diensynthese im vorliegenden Fall eine *endo-trans*-Form⁹⁾ sein, unter der Voraussetzung, dass III in der *trans*-Form¹⁰⁾ zur Umsetzung gelangt.

Menthofuran (I) addierte ferner *trans*¹⁰⁾-1-Nitrobuten-(1) (V)¹¹⁾ schon bei Raumtemperatur, wobei ein Gemisch zweier isomerer Produkte (VI, Smp. ca. 40–60°) gebildet wurde, das sich an Aluminiumoxyd chromatographisch nicht auftrennen liess, aus dem jedoch durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol die eine Komponente (Smp. 63–65) rein isoliert werden konnte.

Noch leichter reagiert Menthofuran mit Azodicarbonsäure-diäthylester¹²⁾ (II) unter Bildung des Diaza-bicyclodecan-Derivates VII (vgl. 5)).

Mit 1-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-2-nitro-äthylen¹³⁾ (VIII, Veratryliden-nitromethan) reagierte Menthofuran auch bei hohen Temperaturen nicht mehr. Hingegen addierte VIII unter bestimmten Bedingungen noch das besonders aktive⁹⁾ Cyclopentadien (IX) zum tricyclischen Kondensationsprodukt X.

Furan (XI) selbst reagierte mit III und VIII bei Bedingungen, unter welchen Menthofuran III addiert, nicht im gewünschten Sinn; mit VIII trat Verharzung ein, mit III wurden die unveränderten Ausgangsmaterialien zurückerhalten.

Menthofuran geht somit die DIELS-ALDER-Reaktion wesentlich leichter ein als Furan selbst, obwohl sonst Diene mit zunehmendem Substitutionsgrad an den Additionszentren zunehmend schwieriger Philodiene addieren¹⁴⁾. Das IR.-Spektrum von Furan zeigt starke Banden bei 6,25 und 6,70 μ , die den aromatischen C=C-Valenzschwingungen entsprechen (fast gleiche Lage wie bei Benzolderivaten). Dieses Bandenpaar (2 Banden wegen Resonanzaufspaltung) findet sich auch beim Menthofuran wieder, jedoch nach 6,12 bzw. 6,43 μ verschoben; diese Lage der Banden kommt derjenigen eines offenkettigen konjugierten Diens nahe¹⁵⁾. Die gefundene Molekularrefraktion von Menthofuran weicht von der auf der Basis von Furan berechneten um + 1,13 ab. Diese Exaltation und die oben erwähnte Verschiebung des C=C-Bandenpaares weisen beide auf bedeutende Verschiedenheiten im Resonanzzustand des konjugierten Doppelbindungssystems von Furan und Menthofuran hin (Einzelheiten im exper. Teil).

Die Additionsprodukte IV, VI und X wurden katalytisch zu den entsprechenden Aminen XII, XIII und XIV hydriert, wobei im Falle von X zuerst die C-C-Doppelbindung reduziert wurde, so dass man in diesem Fall die gesättigte Nitroverbindung

¹⁰⁾ Nach I. F. BROWN kommt III und V auf Grund des IR.-Spektrums *trans*-Konfiguration zu (J. Amer. chem. Soc. 77, 6341 (1955)).

¹¹⁾ Zur Darstellung von V (*trans*-1-Nitrobuten-(1)) fanden wir eine wesentlich vereinfachte Methode (s. exper. Teil) unter Vermeidung des früheren Umweges über das Acetat des 1-Nitrobutanols-(2); vgl. a) E. SCHMIDT & G. RUETZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 61, 2147 (1928); b) N. LEVY, C. W. SCAIFE & A. E. WILDER-SMITH, J. chem. Soc. 1948, 60, C. T. BAHNER & H. T. KITE, J. Amer. chem. Soc. 71, 3598 (1949); zum Mechanismus der Kondensation von Aldehyden mit Nitromethan, vgl. J. F. BOURLAND & H. B. HASS, J. org. Chemistry 12, 704 (1947).

¹²⁾ Organic Synth. Coll. Vol. I, 405 (1932).

¹³⁾ Dargestellt nach der Methode von T. R. GOVINDACHARI & M. V. LAKSHMIKANTHAM, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 46, 406 (1957); Smp. (140°) übereinstimmend mit der Lit. (vgl. z. B. BEILSTEIN 6, 1. Erg.-Werk 458; 2. Erg.-Werk 915).

¹⁴⁾ K. ALDER, in Neuere Methoden der organ. Chemie I, 276 (1943), Verlag Chemie, Berlin.

¹⁵⁾ L. I. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1955.

XV (Smp. 62–65°) als Zwischenprodukt isolieren konnte. Die C=C-Doppelbindungen der Menthofuran-Addukte liessen sich hingegen auch bei erhöhter Temperatur mit Pd-Katalysator nicht hydrieren.

Experimenteller Teil¹⁶⁾

Menthofuran (I): Für alle Versuche verwendeten wir synthetisches Menthofuran, welches mit einigen Modifikationen nach der Methode von TREIBS¹⁷⁾ dargestellt wurde. – a) *Cyclopulegonol-sulfonsäureester*: 1,08 kg Acetanhydrid wurden bei – 5 bis 0° mit 520 g konz. H₂SO₄ tropfenweise versetzt; hierauf wurde bei – 12 bis – 5° 1 kg Pulegonöl (gemäss der optischen Drehung ca. 80% Pulegon enthaltend) zuge tropft. In der auftauenden Kältemischung wurde 20 Std. weitergerührt, dann 1,25 l Wasser unter Rühren zugefügt und der ausgeschiedene kristalline Sulfoester isoliert (562 g vom Smp. 75–78°); dieses rohe Produkt erwies sich als geeignet für die nächste Stufe; es kann jedoch durch einmalige Umkristallisation aus 90-proz. Methanol auf den Smp. 84–85° (TREIBS¹⁷⁾) gibt 85° an) gebracht werden.

b) *Pyrolyse zu Menthofuran*: Am zweckmässigsten nimmt man die Reaktion¹⁷⁾ in Portionen zu 100 g des obigen Sulfoesters vor, wobei die Ausbeute wesentlich gesteigert wird (auf 70% d. Th.), wenn man in N₂-Atmosphäre arbeitet und nach Erreichen von 200° Badtemp. das gebildete Menthofuran durch Anlegen des Wasserstrahlvakuums aus dem Reaktionsraum entfernt. Eine Badtemperatur von 240° soll dabei nicht überschritten werden. Das so erhaltene Menthofuran wurde in Äther aufgenommen, mit 2 N NaOH gewaschen, über Na im Vakuum redestilliert, und besass folgende Eigenschaften: Sdp. 80–82°/13 Torr, $d_4^{20} = 0,9706$, $n_D^{20} = 1,4850$ (daraus Molrefraktion = 44,44, während der auf der Basis der Molrefraktion von Furan (siehe unten) berechnete theoretische Wert 43,29 beträgt); $[\alpha]_D^{20} = +93,4^\circ$. Bezüglich der physikalischen Daten vgl. 2)¹⁸⁾.

Furan (XI): Zur Bestimmung der Molrefraktion wurde ein Präparat der Firma FLUKA AG. nochmals durch Destillation gereinigt: Sdp. 31–32°, $n_D^{20} = 1,4233$, $d_4^{20} = 0,93519$. Diese Zahlen ergeben eine Molrefraktion von 18,55 gegenüber einem berechneten Wert von 19,18 (Äthersauerstoff, 2 Doppelbindungen) bzw. 20,80 (auf Basis Butadien¹⁹⁾ berechnet). Der gemessene Wert ist demnach wesentlich niedriger (– 2,25) als der berechnete, ähnlich wie bei den 5-gliedrigen Heterocyclen Thiophen, Pyrrol und Pyrrolin²⁰⁾. Dass beim Menthofuran der gefundene Refraktionswert den auf der Basis des gefundenen Wertes von Furan berechneten Betrag um 1,13 überschreitet (siehe oben), kann man als weiteren Hinweis dafür ansehen, dass im Menthofuran der Furanring mehr die Eigenschaften eines konjugierten Diens hat, während im Furan selbst ein aromatischer Charakter des Doppelbindungssystems vorherrscht.

Addition von Phenyl-nitroäthylen (III) an Menthofuran (→ IV, 2-Nitro-3-phenyl-5,9-dimethyl-1,4-oxido-bicyclo[0,4,4]decen-(5)): 5 g Menthofuran und 5 g III⁷⁾ wurden in einer zugeschmolzenen Ampulle 15 Std. auf 150° erhitzt, nach dem Erkalten mit Leichtbenzin aufgenommen, von etwas ungelöstem Harz dekantiert und die Lösung mehrere Wochen bei 0° aufbewahrt, wobei sich 6,3 g grosse, stark braun gefärbte Prismen ausschieden (Smp. 76–78°). Nach Umkristallisation aus Leichtbenzin unter Aluminiumoxyd-Zusatz, Smp. 81–85° (4,9 g). Nach einer weiteren Umkristallisation aus Methanol erhielt man 4,5 g vom gleichen Smp.

C₁₈H₂₁O₃N (299,3) Ber. C 72,25 H 7,1 N 4,7% Gef. C 72,4 H 6,9 N 5,2%

Reduktion von IV zu 2-Amino-3-phenyl-5,9-dimethyl-1,4-oxido-bicyclo[0,4,4]decen-(5) (XII): 29,9 g IV wurden in 250 ml abs. Alkohol bei 50° hydriert (5-proz. Pd-Kohle, H₂-Aufnahme 96% d. Th., ber. für die Reduktion nur der Nitrogruppe). Die erhaltene Base kristallisierte zunächst nicht und wurde durch Schütteln mit 2 N HCl in das sehr schwer lösliche HCl-Salz (Smp. 203

¹⁶⁾ Die Smp. sind teils im Cu-Block, teils im Ölapparat bestimmt und unkorrigiert.

¹⁷⁾ W. TREIBS, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 85 (1937).

¹⁸⁾ H. WIENHAUS & H. DEWEIN, Chem. Ber. 91, 256 (1958).

¹⁹⁾ ULLMANN, Encyclopädie der techn. Chemie 10, 53 (1958), Verlag Urban & Schwarzenberg, München und Berlin.

²⁰⁾ Vgl. dazu R. GRIOT & TH. WAGNER-JAUREGG, Helv. 42, 123 (1959).

bis 205°) übergeführt. Die aus dem HCl-Salz durch Zerlegen mit NaOH regenerierte Base kristallisierte nun. Aus Leichtbenzin Kristalle vom Smp. 63–64°.

$C_{18}H_{23}NO$ (269,3) Ber. C 80,3 H 8,6 N 5,2% Gef. C 80,3 H 8,6 N 4,4%

Mit den meisten organischen und anorganischen Säuren bildet XII in Wasser schwerlösliche Salze. So besitzt z. B. das Nitrat (Smp. 154°; Ber. C 65,0, H 7,3%; Gef. C 65,2, H 7,25%) eine Löslichkeit von nur 0,2 g in 100 ml Wasser. Von den zahlreichen übrigen geprüften Säuren ergab nur Ascorbinsäure ein in Wasser leicht lösliches Salz.

trans-1-Nitrobuten-(1) (V): Rohes 1-Nitrobutanol-(2), aus 232 g frisch dest. Propionaldehyd und 244 g ebenfalls frisch dest. Nitromethan nach ^{11a}) bereitet, wird ohne vorherige Reinigung mit Wasserdampf behandelt, das Dampfdestillat wiederholt ausgeäthert und der Ätherrückstand an einer Füllkörper-Kolonne rektifiziert. Bei 40–42°/5 Torr gingen 167 g Nitrobuten (V) über, gefolgt von 72 g unverändertem Nitrobutanol (Sdp. 75–78°/5 Torr). Das Nitrobuten wurde in einer hochwirksamen Füllkörper-Kolonne nochmals sorgfältig fraktioniert: Sdp. 66°/17 Torr, $n_D^{20} = 1,4560$ –1,4572. Das IR.-Spektrum stimmte mit dem in der Literatur angegebenen ¹⁰) exakt überein; das Fehlen einer OH-Bande zeigte, dass kein Nitrobutanol als Verunreinigung anwesend war. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

$C_4H_7O_2N$ (101,1) Ber. C 47,56 H 6,94% Gef. C 47,55 H 6,96%

Addition von 1-Nitrobuten-(1) (V) an *Menthofuran* (→ VI): 37,3 g Menthofuran, 20,3 g V und 10 ml abs. Äther wurden vermischt und stehengelassen, bis unter Selbsterwärmung und Rötlichfärbung die Reaktion eintrat, die durch Einstellen in Wasser etwas gemässigt wurde. Nach 1-tägigem Stehen wurde im Kugelrohr destilliert. Bei ca. 100° Luftbad und 10⁻³ Torr gingen 49,2 g eines mit der Zeit kristallin erstarrenden Öls über. Dieses Produkt wurde, zusammen mit demjenigen eines anderen Ansatzes (aus 15 g Menthofuran) vereinigt und aus Methanol umkristallisiert. Nach längerem Verweilen bei –20° wurden die Kristalle isoliert und dieses Verfahren nochmals wiederholt. 31,5 g vom Smp. ca. 40–60°. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus 90-proz. Methanol und Stehenlassen bei 0° stieg der Smp. auf 58–62,5° an.

$C_{12}H_{17}O_3N$ (223,2) Ber. C 66,85 H 8,43 N 5,57% Gef. C 66,80 H 8,40 N 5,9%

Daraus erhielt man in geringer Menge durch nochmaliges Lösen in Methanol und Stehenlassen bei 0° schöne einheitliche Nadelchen vom Smp. 63–65° (Gef. C 67,2% H 8,40%).

Reduktion des Menthofuran/Nitrobuten-Adduktes zu XIII: 19,5 g Nitroverbindung VI (Smp. 58–62,5°) wurden in 200 ml abs. Alkohol mit Pd-Kohle (5-proz.) hydriert. Die übliche Aufarbeitung ergab das flüssige Amin XIII, welches in abs. Äther gelöst und durch Zusatz von alkoholischer HCl als Hydrochlorid ausgefällt wurde. 14,8 g vom Smp. 177–179° (Zers.). Aus Methanol-Essigester schöne Kristalle vom Zers.-Pkt. 180–182,5°. In Wasser ist das Salz leicht löslich.

$C_{14}H_{23}ON, HCl$ (257,7) Ber. Cl⁻ 13,75% Gef. Cl⁻ 13,78%

Menthofuran/(*Azodicarbonsäure-diäthylester*)-*Addukt* (1,4-Oxido-2,3-dicarbäthoxy-5,9-dimethyl-2,3-diaza-bicyclo[0,4,4]decen-(5)) VII): 10 g Menthofuran in 40 ml abs. Äther wurden mit 11,6 g II in 60 ml Äther versetzt; die Mischung erwärmte sich zum Sieden. Schon nach wenigen Stunden war die orange Farbe des Azoesters verschwunden. Man liess über Nacht stehen, dampfte dann den Äther bei 60° Badtemp. ab, nahm den Rückstand in Leichtbenzin auf, engte auf etwa 80 ml ein und liess im Eisschrank kristallisieren, wobei man 20 g VII erhielt (bei Verwendung von nicht frisch hergestelltem Azoester sind die Resultate weniger gut). Nach Umkristallisation aus Leichtbenzin war der Smp. 100–102°, der sich durch weiteres Umkristallisieren nicht mehr veränderte, auch nicht bei Verwendung von Methanol.

$C_{16}H_{24}O_5N_2$ (324,3) Ber. C 59,24 H 7,47 N 8,6% Gef. C 58,80 H 7,36 N 8,7%

Cyclopentadien/(3,4-Dimethoxyphenyl-nitroäthylen)-*Addukt* (X, 2-(3',4'-dimethoxyphenyl)-3-nitro-bicyclo[1,2,2]hepten-(5)): 36,1 g 3,4-Dimethoxyphenyl-nitroäthylen (VIII)¹³), 43 ml frisch destilliertes monomeres Cyclopentadien und 73 ml Xylol wurden 12 Std. unter Rückfluss gekocht. Nachher wurde mit Eis gekühlt und unter Reiben mit einem Glasstab mit Petroläther (etwa 1 Vol.) bis zur beginnenden Kristallisation versetzt. Das ausgeschiedene, stark gefärbte Additionsprodukt wurde aus Methanol unter Norit-Zusatz umkristallisiert: 35 g vom Smp. 88–91° (73% d. Th.). Durch Umkristallisieren aus Leichtbenzin und dann aus Methanol wurde die Verbindung farblos erhalten, Smp. 99,5–100,5°.

$C_{15}H_{17}O_4N$ (275,3) Ber. C 65,4 H 6,25% Gef. C 65,2 H 6,20%

Reduktion von X. a) 2-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-3-nitro-bicyclo[1,2,2]heptan (XV). 8,30 g X (Präparat vom Smp. 95,5–99°) wurden mit 5-proz. Pd-Kohle in Methanol hydriert. Nach Aufnahme von 1,0 Mol. H₂ erfolgte keine weitere Reduktion mehr. Das wie üblich isolierte Produkt erstarrte nach einiger Zeit kristallin und wurde aus Methanol umkristallisiert, wonach es einen Smp. von 62–65° zeigte.

b) 2-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-3-amino-bicyclo[1,2,2]heptan (XIV): Die erhaltenen 5,13 g vorstehender Verbindung vom Smp. 62–65° wurden in abs. Alkohol mit 5-proz. Pd-Kohle bei 80° weiterhydriert. Nach Aufnahme von 3,0 Mol. H₂ im Verlaufe von 8 Std. war die Reduktion beendet. Die flüssige Base wurde wie XIII (siehe oben) ins Hydrochlorid übergeführt und letzteres aus Alkohol-Aceton umkristallisiert, wobei man 3,2 g Kristalle vom Smp. 213–214° erhielt.

C₁₅H₂₁O₂N, HCl (283,7) Ber. Cl- 12,64% Gef. Cl- 12,45%

ZUSAMMENFASSUNG

Menthofuran (I) geht mit Nitroalkenen und Azodicarbonsäure-diäthylester die DIELS-ALDER-Reaktion ein. Furan selbst reagiert unter den gleichen Bedingungen nicht. Die höhere Reaktionsfähigkeit von I im Vergleich zu Furan steht im Einklang mit Unterschieden beider Verbindungen im IR.-Spektrum und der Molekularrefraktion.

Forschungsabteilung der SIEGFRIED AG, Zofingen

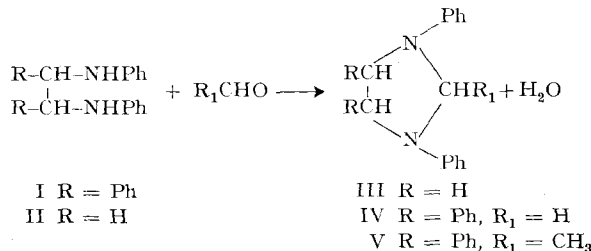
73. Action des aldéhydes formique et acétique sur les *d, l*- et *méso*-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane¹⁾

par R. Jaunin

(11 I 60)

Dans une précédente communication²⁾, nous avons décrit une méthode permettant de séparer aisément, sous forme de complexes avec le diméthylformamide, les deux diastéro-isomères du dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane (I). Le présent travail constitue la première partie d'une étude générale de l'action des aldéhydes sur le composé I et ses dérivés.

On sait depuis longtemps que le dianilino-1,2-éthane (II) se condense avec les aldéhydes, mais non avec les cétones, pour donner des diphényl-1,3-imidazolidines (III)³⁾:



D'après WANZLICK & LÖCHEL⁴⁾, cette réaction s'effectue particulièrement bien dans le méthanol additionné d'un peu d'acide acétique: la condensation est alors si

¹⁾ Communication préliminaire: *Chimia* 13, 371 (1959).

²⁾ *Helv.* 39, 111 (1956).

³⁾ F. Moos, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 732 (1887).

⁴⁾ H. W. WANZLICK & W. LÖCHEL, *Chem. Ber.* 86, 1463 (1953).