Zur Reaktivität von C=N-Doppelbindungssystemen, III¹ Eine einfache Olefinierungs-Reaktion

The Reactivity of the C=N-Double Bond System, III
A Simple Olefination Reaction

ERICH ZIEGLER*, WALTER RÜF und JOHANN G. ZWAINZ

Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Z. Naturforsch. **30b**, 755-759 [1975]; eingegangen am 27. Februar 1975)

N-(α -Acetoxy-benzyl)-acetanilide, *trans*- α -Cyanocinnamic Acid, S-Methylmercaptocinnamic Acid, β,β -Bis-(phenylsulfonyl)-styrenes

The reaction of benzylidene anilines with compounds having an activated CH₂- or CH₃-group in the presence of aliphatic or cyclic anhydrides (acetic anhydride, propionic anhydride or succinic anhydride) gives olefines in good yield.

Aldehyde und Ketone vermögen Olefinierungsreaktionen, wie z.B. die Aldol-, KNOEVENAGEL-, WITTIG- und HORNER-Reaktion einzugehen.

Diesen bekannten Reaktionen nahe verwandt sind Umsetzungen carbonylanaloger Verbindungen, wie etwa die der SCHIFFSchen Basen mit CH₂-aktiven Verbindungen, worüber in der Literatur allerdings nur vereinzelt Angaben vorzufinden sind.

Die ersten Versuche dieser Art gehen auf MAYER² zurück, der u.a. das Additionsprodukt aus Methyläthylketon und Benzalanilin mit H₂SO₄ in 1-Phenyl-2-methyl-buten-1-on-3 und Anilinsulfat spalten konnte.

EVANS und JOHNSON³ isolierten nach einer Umsetzung von Benzalmethylamin mit Malonsäure β -N-Methylamino- β -phenylpropionsäure, welche beim Erhitzen unter Abspaltung von Methylamin Zimtsäure gab.

BEZDIK und FRIEDLÄNDER⁴ haben eine Synthese von indigoiden Farbstoffen aus α -Isatinanil und Naphtholen in Gegenwart von Ac₂O ausgearbeitet, die später von HERZOG und JOLLES⁵ ausgebaut worden ist.

* Herrn Univ.-Prof. Dr. KARL KRATZL, Universität Wien, mit besten Wünschen zur Vollendung des 60. Lebensjahres gewidmet.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. ZIEGLER, Institut für Organische Chemie der Universität, A-8010 Graz, Heinrichstraße 28, Österreich.

Erwähnenswert ist auch ein Verfahren zur Herstellung von α -Cyan- β -alkyl- β -phenylacrylsäureestern⁶ aus am Stickstoff alkylsubstituierten Alkylphenylketiminen mit Cyanessigestern in Gegenwart von organischen Säuren.

Eine Olefinierung, die über SCHIFFSche bzw. MANNICH-Basen ablaufen soll, beschrieb FREIESLEBEN⁷. In diesem Falle werden Carbonylverbindungen mit prim. oder sek. aliphatischen Aminen und Cyclopentadien umgesetzt, wobei Fulvene entstehen. In jüngster Zeit haben auch FICK und HARTKE⁸ nach diesem Prinzip Fulvene synthetisiert.

BÖHME und EBEL⁹ weisen bei der Umsetzung von SCHIFFSchen Basen mit Cyanessigsäureestern auf die Entstehung von olefinischen Zwischenprodukten hin.

Abschließend seien noch die umfangreichen Arbeiten von SIEGRIST und ZWEIDLER¹⁰ erwähnt, die Anile mit sehr schwach CH₂- bzw. CH₃-aciden Verbindungen in Gegenwart von festem KOH in DMF zu Olefinen reagieren ließen.

Die Voraussetzung für den Ablauf solcher „Olefinierungen“ ist u.a. in der Bereitschaft der CH₂-aktiven Substanzen zur Addition an die polare C=N-Doppelbindung der SCHIFFSchen Base zu suchen. Tatsächlich sind eine Reihe von derartigen Additionsprodukten¹¹ schon lange bekannt. Bereits SCHIFF¹² hatte verschiedene β -Anilinoverbindungen isoliert und identifiziert. Aber auch Halogenwasser-

stoffsäuren, ferner Säurechloride und Säureanhydride können an solche Basen angelagert werden. ZINNER und SIEMS¹³ berichten sogar über die Additionen von Carbonsäuren, Carbonsäureamiden und Phenolen an N-Acryl-2.2.3-trichlorpropionaldime.

Im folgenden soll nur über Addukte von Säureanhydriden an Benzalaniline, die sehr reaktionsfähig sind, diskutiert werden. Hier interessiert vor allem das Additionsprodukt von Ac₂O an Benzalanilin, das von SNYDER, BRIGHT und LORENZ¹⁴ bzw. BURGSTAHLER¹⁵ als N-(α -Acetoxybenzyl)-acetanilid (**1**) formuliert wird. ZIEGLER, OTT und RIEGLER¹⁶ haben aufgrund von ¹³CNMR-Messungen die angegebene Struktur bestätigt und vermuten, daß bei höheren Temperaturen auch die ionische Struktur **2** existent sei. Bei 220 °C cyclisiert nämlich **1** unter Abgabe von Essigsäure zum 1.4-Diphenyl-azetidin-2-on, bei welchem Vorgang ein Acetatanion ein Proton an sich reißen müßte. Bei Normaltemperatur liegt aber dieses Addukt sicher nur in der Form **1** vor, wie weitere spektroskopische Untersuchungen¹ an verschiedenartigsten Additionsprodukten dieser Art ergeben haben.

Setzt man nur die Verbindung **1**, die als Acetat eines Halbaminales anzusehen ist, mit Cyanessigsäure bei 150–160 °C um, so erhält man *trans*- α -Cyanzimsäure (**6a**) vom Schmp. 183 °C (75%) neben Essigsäure und Acetanilid (82%). Anstelle von **1** kann auch N-(α -Propionyl-oxybenzyl)-anilinpropionat¹⁶ zur Synthese der Cyanzimsäure (87%) eingesetzt werden, wobei in diesem Falle zusätzlich Propionsäure und Propionsäureanilid (81%) entstehen. Zu einem guten Ergebnis führt auch der Umsatz von Cyanessigsäure mit N-(α -Äthoxybenzyl)-acetanilid¹⁵ in siedendem Xylol (87%). Als weiteres

Beispiel sei hier die Synthese der Benzylidenmalonsäure (**6b**) aus N-(α -Äthoxybenzyl)-acetanilid und Malonsäure in Benzol angeführt.

Ein anderes Prinzip besteht in der Reaktion von Benzalanilin mit Cyanessigsäure in Beisein von Ac₂O bei 70 °C (86%). Ergänzend sei die Synthese der 4-Dimethylamino- α -cyanzimsäure (**6c**) (85%) aus 4-Dimethylamino-benzalanilin, Cyanessigsäure und Ac₂O genannt. Auch Furfurylen-cyanessigsäure läßt sich analog darstellen. Nicht sehr ergiebig sind dagegen Versuche mit Hydrazonen, Oximen und Oximäthern (s. experim. Teil).

Ferner ist bemerkenswert, daß isolierte Addukte (**4**) vom Typ des (β -Anilinobenzyl)-acetylacetons^{2, 11} (darstellbar aus Benzalanilin und Acetylaceton) bzw. des (β -Anilinobenzyl)-dipropionylmethans^{2, 11} (darstellbar aus Benzalanilin und Dipropionylmethan) durch Erhitzen in Ac₂O in guter Ausbeute Benzyliden-acetylaceton (**6d**) (70%) bzw. Benzyliden-dipropionylmethan (**6e**) (70%) geben.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich eindeutig ableiten, daß eine Olefinierung von SCHIFFSchen Basen nach verschiedenen Prinzipien möglich ist:

1. Umsetzung von Imin-Anhydrid-Addukten mit CH₂-aktiven Substanzen,
2. Zusammenmengen von SCHIFFScher Base, CH₂-aktiver Substanz und eines Anhydrids in beliebiger Reihenfolge und
3. Erhitzen eines isolierbaren Adduktes aus einer CH₂-aktiven Verbindung und einer SCHIFFSchen Base mit einem Säureanhydrid.

Für das Ergebnis dieser Olefinierung ist es nicht entscheidend, ob die Reaktion über den Weg a oder b abläuft, denn in beiden Fällen entsteht dasselbe Zwischenprodukt, das allerdings nicht faßbar ist.

Tab. I. Synthese von β , β -Bis-(phenylsulfonyl)-styrolen.

Subst. Nr.	Schiffsche Base	Ausbeute [% d. Th.]	Schmelzpunkt [°C]	Analysen		Lit.
				Ber. S	Gef. S	
7a	-Benzalanilin	78 (68)*	175	16,68	16,43	17
7b	4-Cl-Benzalanilin	67 (72)*	168	15,31	15,15	17
7c	4-NO ₂ -Benzalanilin	81 (70)*	226	14,93	14,73	17
7d	4-N(CH ₃) ₂ -Benzalanilin	96	226	15,00	15,28	—
7e	4-OCH ₃ -Benzalanilin	73	164	13,51	13,66	—
7f	4-CH(CH ₃) ₂ -Benzalanilin	50	121	15,03	15,30	—
7g	3-NO ₂ -Benzalanilin	75	185	14,93	15,05	—
7h	3.4.5-(OCH ₃) ₃ -Benzalanilin	60	178	13,51	13,33	—
7i	Furfurylidenanilin	93 (70)*	202	17,15	16,90	17
7j	o-Phthalaldehyd-dianil	80	235	18,57	18,26	—

* Literatur-Ausbeute.

Die Entstehung der 2 Nebenprodukte läßt sich mit diesem Schema zwanglos erklären.

Als Acylierungsmittel können anstelle von Ac_2O , Propionsäureanhydrid oder Benzoesäureanhydrid auch cyclische Anhydride wie z. B. Bernsteinsäure-, bzw. Maleinsäure- oder Phthalsäureanhydrid verwendet werden. Bei Einsatz von cyclischen Anhydriden wird nur ein Nebenprodukt, nämlich jeweils das Halbanilid der entsprechenden Dicarbonsäure gebildet, und dieses kann aus dem Reaktionsgemisch leicht entfernt werden. Erhitzt man z. B. Benzalanilin und Acetylaceton mit Succinanhydrid in Benzol (30 Min.), so erhält man Benzylidenacetylaceton (72%) und durch alkalische Extraktion des Rohproduktes das Succinmonoanilid (75%) vom Schmp. 148 °C. Analog verläuft die Reaktion mit Dipropionylmethan.

Statt CH_2 -aktiver Verbindungen können auch CH_3 -aktive Substanzen als Reaktanten eingesetzt werden, vorausgesetzt, diese weisen einen pKs-Wert von mindestens 17 auf. So läßt sich z. B. ω -Nitrostyrol (6f) (50%) aus Benzalanilin darstellen. Bedeutend leichter reagiert 4-Dimethylaminobenzalanilin mit Nitromethan und Ac_2O in Eisessig (10 Min.) zum 4-Dimethylamino- ω -nitrostyrol (6g) (75%). Analog verläuft die Umsetzung mit 2,4-Dinitrotoluol zum 2',4'-Dinitro-4-dimethylaminostilben (81%).

Aus der Reihe fällt das Thetinhydrobromid, das beim Verschmelzen mit 1 neben HBr und Essigsäuremethylester (gaschromatographisch bestimmt) die bekannte S-Methylmercaptozimtsäure (52%) gibt.

Nach STETTER und RIBERI¹⁷ lassen sich aus Diphenylsulfonylmethan und aromatischen Aldehyden β - β -Bis-(phenylsulfonyl)-styrole in guter Ausbeute synthetisieren. Noch ergiebiger wird der Umsatz (7a-j), wenn man entsprechende Benzalaniline mit Diphenylsulfonylmethanen in Gegenwart von Ac_2O zur Reaktion bringt. Natürlich kann auch das Addukt 1 oder N-(α -Propionylbenzyl)-anilinpropionat¹⁶ als weitere Komponente eingesetzt werden.

Der Vorteil dieses „Olefinierungsverfahrens“ besteht wohl darin, daß während der Reaktion kein Wasser gebildet wird und das jeweils freiwerdende Amin in Form seines Acylderivates nicht störend in das Geschehen eingreifen kann. Über weitere Reaktionen mit N-(α -Acetoxybenzyl)-acetanilid (1) wird demnächst berichtet werden.

Experimentelles

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 421, die HNMR-Spektren mit einem Varian-A-60A-Kernresonanzgerät aufgenommen.

trans- α -Cyanzimtsäure (6a)¹⁸

1. Eine Lösung von 3,62 g (0,02 Mol) Benzalanilin, 1,70 g (0,02 Mol) Cyanessigsäure, 2,5 ml Ac_2O und 10 ml Eisessig wird 30 Min. auf 70 °C erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum schüttelt man den Rückstand mit Bicarbonatlösung und Chloroform aus, säuert die wäßrige Phase mit Salzsäure an und trennt den entstehenden Niederschlag ab. Aus Benzol 2,98 g (86%) α -Cyanzimtsäure vom Schmp. 183 °C.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$ (173,17)

Ber. N 8,09,

Gef. N 8,21.

2. Aus 2,83 g (0,01 Mol) N-(α -Acetoxybenzyl)-acetanilid (1) und 0,85 g (0,01 Mol) Cyanessigsäure durch 30 Min. bei 150 °C. Aufarbeitung analog. Ausbeute 1,3 g (75%).

3. Analog Versuch 2. aus 3,11 g (0,01 Mol) N-(α -Propioxybenzyl)-propionanilid und 0,85 g (0,01 Mol) Cyanessigsäure erhält man 1,5 g (87%) **6a**.

Aus der Chloroformphase fallen nach Verdunsten 1,2 g (81%) Propionsäureanilid vom Schmp. 105 °C an.

4. 1,70 g (0,02 Mol) Cyanessigsäure und 5,38 g (0,02 Mol) N-(α -Äthoxybenzyl)-acetanilid werden 2 Stdn. in 15 ml Xylol zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fallen 3 g (87%) **6a** an.

5. Eine Lösung von 3,92 g (0,02 Mol) Benzalphenylhydrazon und 1,70 g (0,02 Mol) Cyanessigsäure in 4,4 ml Ac₂O und 10 ml Eisessig wird 15 Stdn. zum Sieden erhitzt. Ausbeute 1,5 g (43%).

6. Aus 2,7 g (0,02 Mol) Benz-anti-aldoxim-*o*-methyläther und 1,70 g (0,02 Mol) Cyanessigsäure in 2,2 ml Ac₂O und 10 ml Eisessig erhält man bei Siedehitze nach 12 Stdn. 1,8 g (52%) Cyanzimtsäure vom Schmp. 183 °C.

Benzyliden-malonsäure (**6b**)¹⁹

Man erhitzt ein Gemenge von 2,10 g (0,02 Mol) Malonsäure und 5,38 g (0,02 Mol) N-(α -Äthoxybenzyl)-acetanilid in 15 ml Benzol 2 Stdn. zum Sieden. Nach analoger Aufarbeitung erhält man 2,9 g (76%) **6b** vom Schmp. 195 °C.

4-Dimethylamino- α -cyanzimtsäure (**6c**)²⁰

4,48 g (0,02 Mol) 4-Dimethylamino-benzalanilin, 1,70 g (0,02 Mol) Cyanessigsäure, 2,5 ml Ac₂O und 10 ml Eisessig werden durch 30 Min. auf 70 °C erhitzt. Aus Wasser/Eisessig (1:1) erhält man orangefarbene Nadeln, die sich ab 225 °C zersetzen. Ausbeute 3,68 g (85%).

C₁₂H₁₂N₂O₂ (216,24)

Ber. N 12,95,

Gef. N 13,07.

Furfuryliden-cyanessigsäure²¹

Eine Lösung von 3,74 g (0,02 Mol) Furfurylidenanilin, 1,70 g (0,02 Mol) Cyanessigsäure in 2,5 ml Ac₂O und 20 ml Benzol läßt man 30 Min. bei 20 °C stehen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man aus verd. Äthanol 2,77 g (85%) Endprodukt vom Schmp. 218 °C.

Benzylidenacetylaceton (**6d**)²²

1. Man erhitzt 11,24 g (0,04 Mol) (β -Anilinobenzyl)-acetylaceton kurz in 6 ml Ac₂O und 5 ml Eisessig zum Sieden. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 50 ml Petroläther versetzt und das anfallende *Acetanilid* abfiltriert. Durch Vakuumdestillation erhält man 5,30 g (70%) **6d** vom Sdp. 186°/15 Torr.

2. 9,05 g (0,05 Mol) Benzalanilin, 5,0 g (0,05 Mol) Acetylaceton und 6,0 g Succinanhydrid werden in 5 ml Eisessig und 50 ml Benzol durch 30 Min. zum

Sieden erhitzt. Durch Ausschütteln des Rohproduktes mit Bicarbonat entfernt man die sauren Bestandteile. An **6d** erhält man 6,8 g (72%).

Aus der wäßrigen Phase können 7,2 g (75%) an *Succinmonoanilid* vom Schmp. 148 °C gewonnen werden.

Benzyliden-dipropionylmethan (**6e**)

1. Aus 12,36 g (0,04 Mol) (β -Anilinobenzyl)-dipropionylmethan, 6 ml Ac₂O und 5 ml Eisessig erhält man (analog **6d**) 6,05 g (70%) an **6e** vom Sdp. 188 °C/12 Torr.

2. 9,05 g (0,05 Mol) Benzalanilin, 6,4 g (0,05 Mol) Dipropionylmethan und 6,0 g Succinanhydrid in 50 ml siedendem Benzol nach 30 Min. 7,6 g (70%) **6e**.

ω -Nitrostyrol (**6f**)²³

Eine Lösung von 3,62 g (0,02 Mol) Benzalanilin, 3 ml Nitromethan und 2,5 g Succinanhydrid in 2 ml Eisessig und 30 ml Benzol wird 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung läßt sich der Rückstand aus Äthanol umkristallisieren. 1,5 g (52%) vom Schmp. 58 °C.

4-Dimethylamino- ω -nitrostyrol (**6g**)

4,48 g (0,02 Mol) 4-Dimethylamino-benzalanilin, 3 ml Nitromethan, 2,5 ml Ac₂O und 5 ml Eisessig werden 10 Min. zum Sieden erhitzt. Danach versetzt man mit 50 ml Äthanol und kristallisiert den anfallenden Niederschlag aus Eisessig um. 2,87 g (75%) tiefroter Plättchen, die sich ab 192 °C zersetzen.

C₁₀H₁₂N₂O₂ (192,22)

Ber. N 14,58,

Gef. N 14,54.

2',4'-Dinitro-4-dimethylamino-stilben²⁰

Man erhitzt 2,24 g (0,01 Mol) 4-Dimethylamino-benzalanilin, 1,82 g (0,01 Mol) 2,4-Dinitrotoluol und 1,1 ml Ac₂O in 10 ml Xylol 5 Stdn. zum Sieden. Danach wird mit 30 ml 1*n* HCl extrahiert, mit Natriumcarbonat neutralisiert und das Stilben 2mal mit 20 ml Äther ausgeschüttelt. Nach Abdunsten des Äthers verbleibt ein dunkles Öl, das beim Anreiben mit wenig Äthanol kristallisiert. Aus Ligroin-Essigester schwarzbraune Kristalle vom Schmp. 181 °C 2,5 g (81%).

S-Methylmercaptozimtsäure²⁴

4,70 g (0,017 Mol) N-(α -Acetoxybenzyl)-acetanilid (**1**) und 3,40 g (0,017 Mol) Thetihydrobromid werden gut vermengt und bei 145 °C verschmolzen. Dann senkt man die Temperatur auf 125 °C für etwa 15–20 Min. Den Chloroformextrakt schüttelt man mit Bicarbonat aus und fällt die Säure mit konz. HCl. Aus Ameisensäure gelbliche Nadeln (1,67 g; 52%) vom Schmp. 108 °C.

C₁₀H₁₀O₂S (194,25)

Ber. S 16,51,

Gef. S 16,24.

IR-Spektrum (KBr): 3000–2500 (OH), 1660 cm⁻¹ (CO).

NMR-Spektrum (CDCl₃, in ppm): 11,1 (OH), 7,9 (CH), 7,1–7,8 (Aromat), 2,5 (CH₃).

*β,β-Bis(phenylsulfonyl)-styrol (7a)*¹⁷

Ein Gemisch von 2,96 g (0,01 Mol) Diphenylsulfonylmethan, 1,81 g (0,01 Mol) Benzalanilin und 1,1 ml Ac₂O, die man in beliebiger Reihenfolge vermengen kann, wird in 10 ml Xylol 48 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man kühlt den Ansatz auf 0 °C ab und wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Äthanol bzw. Petroläther aus. Aus Chlorbenzol farblose Kristalle.

Zum analogen Produkt gelangt man auch beim Verschmelzen des Diphenylsulfonylmethans mit 1 bzw. N-(*α*-Propioxybenzyl)-propioanilid durch 1 Stde. auf 160–170 °C.

*β,β-Bis(phenylsulfonyl)-4-chlorstyrol (7b)*¹⁷

Analog aus molaren Mengen 4-Chlorbenzalanilin, Diphenylsulfonylmethan und Ac₂O durch 28 Stdn. in Xylol. Aus Chlorbenzol farblose Kristalle.

*β,β-Bis(phenylsulfonyl)-4-nitrostyrol (7c)*¹⁷

Reaktionszeit 14 Stdn., Nadeln aus Chlorbenzol.

β,β-Bis(phenylsulfonyl)-4-dimethylaminostyrol (7d)

Reaktionszeit 30 Min., gelbe Nadeln aus Äthanol.

β,β-Bis(phenylsulfonyl)-4-methoxystyrol (7e)

Nach 12 Stdn., gereinigt aus Chlorbenzol.

β,β-Bis(phenylsulfonyl)-4-isopropylstyrol (7f)

Analog 48 Stdn., aus Chlorbenzol.

β,β-Bis(phenylsulfonyl)-3-nitrostyrol (7g)

Reaktionszeit 42 Stdn., aus Xylol farblose Nadeln.

β,β-Bis(phenylsulfonyl)-3,4,5-trimethoxystyrol (7h)

22 Stdn., farblose Nadeln aus Chlorbenzol.

*Furfuryliden- α,α -(bisphenylsulfonyl)-methan (7i)*¹⁷

9 Stdn., aus Chlorbenzol.

1,2-Bis- $[\beta,\beta$ -bis(phenylsulfonyl)-äthylen]-benzol (7j)

Analog 24 Stdn., farblose Nadeln aus Chlorbenzol.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der CIBA-GEIGY AG, Basel.

¹ II. Mitt. G. URAY und E. ZIEGLER, Z. Naturforsch. **30b**, 245 [1975].

² CH. MAYER, Bull. Soc. Chim. III **31**, 953 und 958 [1904].

³ J. EVANS und T. B. JOHNSON, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 4997 [1930].

⁴ A. BEZDZIK und P. FRIEDLÄNDER, Monatsh. Chem. **29**, 379 [1908]; **30**, 271 [1909].

⁵ W. HERZOG und AD. JOLLES, Ber. Deut. Chem. Ges. **48**, 1574 [1915].

⁶ Farbenfabriken Bayer AG Leverkusen, D. B. P. 1,129,153 [1962]; C. A. 1403b [1963].

⁷ W. FREIESLEBEN, Angew. Chem. **75**, 576 [1963].

⁸ F. G. FICK und K. HARTKE, Tetrahedron Letters **1973**, 5105.

⁹ H. BÖHME und S. EBEL, Chem. Ber. **98**, 1819 [1965].

¹⁰ A. E. SIEGRIST und R. ZWEIDLER, Helv. Chim. Acta **55**, 2300 [1972].

¹¹ F. MÖLLER, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vierte Auflage, Bd. XI/1, S. 333, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957.

¹² R. SCHIFF, Ber. Deut. Chem. Ges. **31**, 205, 601 und 1388 [1898].

¹³ H. ZINNER und W. E. SIEMS, J. prakt. Chem. **316**, 491 [1974].

¹⁴ H. R. SNYDER, D. B. BRIGHT und J. C. LORENZ, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1836 [1951].

¹⁵ A. W. BURGSTALLER, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3021 [1951].

¹⁶ E. ZIEGLER, W. OTT und M. RIEGLER, Z. Naturforsch. **29b**, 677 [1974].

¹⁷ H. STETTER und B. RIBERI, Monatsh. Chem. **103**, 1262 [1972].

¹⁸ E. KNOEVENAGEL, D. R. P. 161.171; C 1905, II, 179.

¹⁹ L. CLAISEN und L. CRISMER, Liebigs Ann. Chem. **1883**, 135.

²⁰ F. SACHS und P. STEINERT, Ber. Deut. Chem. Ges. **37**, 1744 [1904].

²¹ R. HEUCK, Ber. Deut. Chem. Ges. **27**, 2626 [1894].

²² E. KNOEVENAGEL und R. WERNER, Liebigs Ann. Chem. **1894**, 80.

²³ E. KNOEVENAGEL und L. WALTER, Ber. Deut. Chem. Ges. **37**, 4504 [1905].

²⁴ J. GINSBURG und S. BODZYNSKI, Ber. Deut. Chem. Ges. **19**, 123 [1886].