

Arch. Pharm. (Weinheim) 312, 641–647 (1979)

Aminomethylierung N-monosubstituierter vinyloger Formamide

Hans Möhrle* und Jürgen Herbke

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, 4 Düsseldorf 1
Eingegangen am 3. August 1978

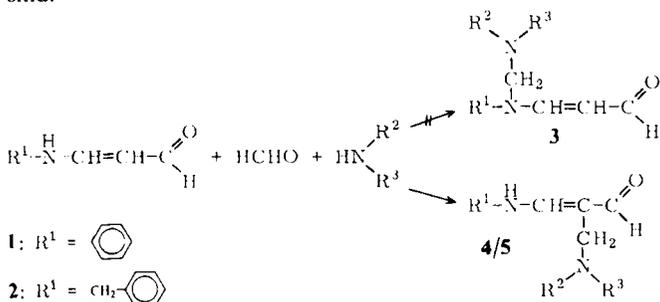
N-Monosubstituierte vinyloge Formamide reagieren bei der Aminomethylierung nicht als NH-acide Verbindungen, sondern ergeben als push-pull-Olefine C-Mannichbasen.

Aminomethylation of N-Monosubstituted Vinylogous Formamides

In aminomethylation reactions N-monosubstituted vinylogous formamides do not serve as NH acidic compounds, but behave as push-pull olefins to yield C-Mannich bases.

N-monosubstituierte Carbonamide können nur in Ausnahmefällen aminoalkyliert werden^{1,2}). Wie wir zeigen konnten, trifft dies aber nicht auf N-monosubstituierte Formamide zu^{3,4}), bei denen eine relativ glatt verlaufende Aminomethylierung eintritt, die aber bei höheren homologen Amiden ausbleibt.

Es erhob sich deshalb die Frage, ob auch für N-monosubstituierte Formamide das Vinylogie-Prinzip gilt, d.h. ob vinyloge Formamide am Stickstoff zu aminomethylieren sind.



*) Herrn Professor Dr. Woldemar Schneider zum 60. Geburtstag gewidmet.

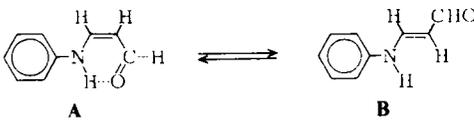
Deshalb wurde 3-Anilinopropenal (**1**) mit wäßriger Formaldehydlösung und verschiedenen sekundären Aminen in einer Eintopfreaktion umgesetzt. Der schonende Wasserentzug durch mehrfachen Zusatz eines Schleppmittels und Entfernung des Azeotrops im Vakuum führte zu einheitlichen, meist kristallinen Substanzen **4**.

Auch Benzylaminopropenal (**2**) konnte in ähnlicher Weise umgesetzt werden, wenn auch die Aufarbeitung der Verbindungen durch Extraktion der Basen und anschließende Bildung kristalliner Salze erfolgen mußte. Überraschenderweise reagierten die vinylogenen Formamide **1** und **2** dabei nicht als NH-acide Verbindungen, sondern lieferten die C-Aminoalkylierungsprodukte **4** und **5**. Dies geht aus den spektroskopischen Daten⁵⁾ hervor.

Während bei den *Mannichbasen* **5** bereits die IR-Spektren durch NH-Banden bei 3415 und 3175 cm^{-1} eine N-Aminoalkylierung ausschließen, ist dies bei den Aminomethyl-Verbindungen **4** nicht möglich. Weder in Kaliumbromid noch in Chloroform zeigte sich hier eine Bandenform, die mit Sicherheit einer NH-Absorption hätte zugeordnet werden können. Der Doppelbindungsbereich ist bei **4** und **5** durch das Auftreten starker Schwingungskopplungen gekennzeichnet, wie es bereits von *Dabrowski*⁶⁾ bei den Ausgangsverbindungen beobachtet worden ist.

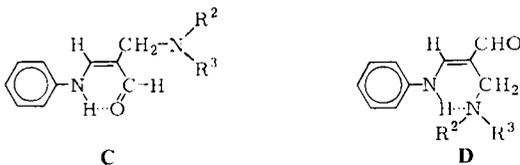
Eindeutige Aussagen lassen die NMR-Spektren zu, zumal das spektrale Verhalten von einfachen, C-unsubstituierten α,β -ungesättigten β -Aminocarbonylverbindungen⁷⁻¹³⁾ schon bekannt ist.

Beim Anilinopropenal **1** treten in Deuteriochloroformlösung zwei Isomere auf.



Dabei überwiegt das Isomer **A** mit einem Anteil von ca. 85 %.

Vergleicht man die Spektren der Aminomethylierungsprodukte mit denen von **1**, so findet man im Bereich von $\delta = 5-6$ ppm kein Signal, was auf das Fehlen des zur Carbonylgruppe α -ständigen Olefin-Protons hindeutet und damit den Substitutionsort markiert.



Auch hier sind entsprechende Isomere **C** und **D** denkbar, wobei die Form **D** im Vergleich zum unsubstituierten Derivat **1** begünstigt sein könnte, weil **D** ebenfalls eine Wasserstoffbrücke ausbilden kann, bei welcher der Aminstickstoff als Donator fungiert. Tatsächlich konnte aber in allen NMR-Spektren von **4** und **5** jeweils nur eine Spezies festgestellt werden.

Die Zuordnung sollte zunächst über das verbliebene Olefin-Proton versucht werden. Bei geringer Meßfrequenz wurde das Alken-Proton jedoch von den Signalen der Aromaten-Protonen überlagert, weshalb zur besseren Separierung 270 MHz-Spektren aufgenommen wurden. Trotzdem dies Erfolg hatte, zeigte sich aber, daß die Berechnung der chemischen Verschiebung nach der Inkrement-Methode von *Simon et al.*¹⁴⁾ hier versagt.

Bei vergleichender Betrachtung der NMR-Spektren von verschiedenen *Mannich*basen konnten folgende Befunde erhoben werden:

Beim Morpholinoprodukt **4d** sieht man im NMR-Spektrum schon bei Raumtemperatur die Kopplung des Signals des Olefin-Protons bei $\delta = 7,5$ ppm mit dem NH-Signal bei ca. $\delta = 10,4$ ppm. Im Dimethylaminoderivat **4e** verschiebt sich das NH-Signal von relativ hohem Feld bei ca. $\delta = 8,6$ ppm bei 20° durch Abkühlen auf -80° sehr stark auf $\delta = 10,8$ ppm. Dabei deutet sich auch eine Verbreiterung des olefinischen Signals bei $\delta = 7,5$ ppm an, wenn man die Halbwertsbreiten berücksichtigt. Das Piperidinoprodukt **4a** zeigt beim Übergang zu niedrigerer Meßtemperatur zunächst die verlangsamte Inversion des Piperidinringes, und das NH-Signal verschiebt sich nach Abkühlen von +40° auf -40° um ca. 1,1 ppm von $\delta = 10,3$ ppm auf $\delta = 11,4$ ppm.

Dies kann folgendermaßen erklärt werden:

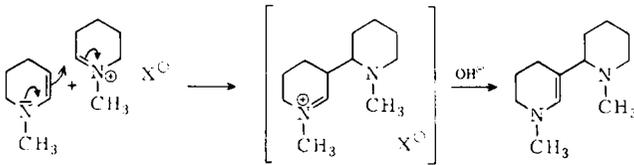
Im Gleichgewicht ist die **A** entsprechende Konfiguration **C** mit interner H-Brücke zum Carbonylsauerstoff bevorzugt. Eine nicht nachweisbare Menge der anderen Form **D**, die mit steigender Temperatur stärker populiert wird, führt zur Hochfeldverschiebung des NH-Signals. Außerdem wird der Protonenaustausch schneller, was sich an der verschwindenden Kopplung mit dem olefinischen Proton und der Verbreiterung des NH-Signals zeigt. Mit dieser Deutung stimmt auch die Reihenfolge für die steigende Hochfeldverschiebung der NH-Signale überein, welche etwa der Basizität der Amine entspricht, was verständlich erscheint, da der NH-Austausch einen Protonentransfer vom Anilin- zum Amin-Stickstoff erfordert. Bei den *Mannich*basen **5** liegen völlig analoge Verhältnisse vor.

Im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus stellte sich, nachdem **1** und **2** offensichtlich nicht als vinyloge Formamide reagieren, die Frage, ob eine Teilstruktur der Verbindungen dieses abweichende Reaktionsverhalten hervorruft. Die isolierte Alken-Teilstruktur kann nicht für den Eintritt der Aminoalkylierung verantwortlich gemacht werden, da bisher nach der Literatur nur unter drastischen Bedingungen, mehrstündiges Erhitzen desamins mit Paraformaldehyd in Eisessig, die Bildung von *Mannich*basen in meist schlechter Ausbeute erzwungen werden konnte¹⁾. Unter unseren Reaktionsbedingungen erscheint dies ausgeschlossen, zumal auch noch zusätzlich die Carbonylgruppe desaktivierend auf das Olefin wirkt.

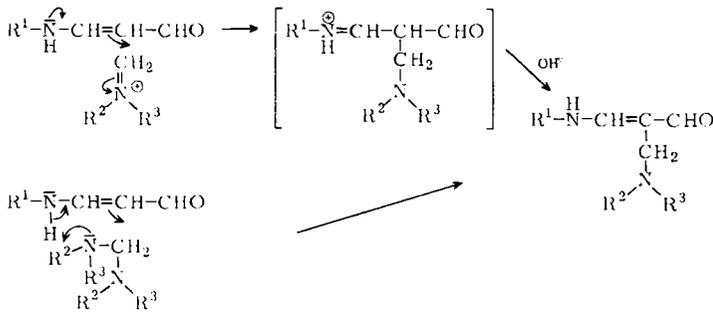
Die α,β -ungesättigte Carbonylpartialstruktur erklärt ebenfalls nicht die Verknüpfung der Aminomethylgruppe mit dem Enaminoketon, da bekannt ist, daß nur bei Anwesenheit einer zur Carbonylfunktion α -ständigen Alkylgruppe oder bei einer vinylogenen Alkylgruppe in γ -Position die Bildung einer *Mannich*base möglich ist^{15,16)}.

Eine Ursache für die Bereitschaft der β -Amino- α , β -ungesättigten Aldehyde, *C-Mannich*basen zu bilden, kann jedoch in der Enamin-Struktur gesehen werden. Enamine zeigen nämlich häufig Selbstkondensationen, die durch Erhitzen oder Säure

gefördert werden, vielfach aber spontan eintreten. Aus cyclischen Enaminen entstehen so vinyloge Aminale¹⁷⁾.



Überträgt man dies auf die 3-Aminopropenale, so ergibt sich folgender Mechanismus:



Auch durch die Reaktion eines Aminals mit dem Enaminoketon in einer konzertierten Umsetzung läßt sich die Bildung der vinylogen Aminale plausibel erklären. Da diese Verbindungen aber gleichzeitig noch vinyloge Acylaminale darstellen, bilden sie beständige Salze und erleiden keine vinyloge *Böhme*-Spaltung¹⁸⁾.

Anders ausgedrückt, das elektronenreiche Olefin, nämlich das Enamin, wird zusätzlich noch durch die elektronenziehende Carbonylgruppe aktiviert, so daß ein push-pull-Olefin¹⁹⁾ vorliegt, das für die erhöhte Reaktivität der Verbindungen **1** und **2** verantwortlich ist und auch die Stabilität der Endprodukte erklärt.

Dem Fonds der Chemie danken wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen, den Herren Prof. Dr. *H. Kessler* und Dr. *G. Zimmermann* für die Aufnahme und Diskussion der 270 MHz-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Schmp.: Linström nicht corr.. *IR*: Perkin-Elmer-Spektralphotometer 237 und 421, Öle wurden als Film oder in Chloroform, Feststoffe als KBr-Preßling vermessen; Angaben in cm^{-1} . *NMR*: Varian A60A und Bruker WH-270 (TMS als inn. Stand. in den angegebenen Lösungsmitteln); δ (ppm)-Skala. *MS*: Varian CH 7.

3-Anilino-propenal (1)

Eine Mischung von 5,4 g (\approx 0,1 mol) frisch destilliertem Propinal²⁰⁾ und 10 ml Benzol wurden unter Eiskühlung und Rühren zu 10 g (\approx 0,1 mol) Anilin und 20 ml Benzol langsam zugetropft. Das direkt ausfallende Rohprodukt wurde aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 122° Lit.⁷⁾ 121–122°. Ausb.: 10,4 g (\approx 63 %).

3-Anilino-propenal-Mannichbasen (4) (Allgemeine Vorschrift)

7,35 g **1** (\approx 0,05 mol), 0,05 mol sek. Amin und 4,8 g (\approx 0,06 mol) 40proz. wäßrige Formaldehyd-Lösung wurden zusammengegeben, wobei sich die Mischung erwärmte. Man ließ 1 Std. bei Raumtemp. stehen und versetzte dann 10 mal mit je 10 ml Benzol, das jeweils sofort i. Vak. abgezogen wurde. Aus den gewonnenen Ölen kristallisierten die Mannichbasen zum Teil erst nach einigen Tagen und Kühlen direkt aus. Umkristallisation aus Ether.

3-Anilino-2-piperidinomethyl-2-propen-1-al (4a)

Schmp. 78° (Ether), farblose Kristalle. Ausb.: 9,7 g \approx 79 %. IR (KBr): 3430, 3060, 3025, 2940, 2895, 2870, 2850, 2810, 2790, 2740, 1635, 1610S, 1595, 1585, 1500, 1480, 1330, 1310, 1300, 1280, 1255, 1225, 1195, 1185, 980, 745, 685. NMR (CDCl₃): 10,8 (breit, 1 H, austauschbar durch D₂O, NH), 9,13 (s, 1 H, CHO), 7,5 (d, s nach D₂O-Zusatz, 1 H, CH), 7,4–6,85 (m, 5 H, arom. H), 3,46 (s, 2 H, = C-CH₂-N), 2,5 (breit, 4 H, N-CH₂-CH₂), 1,63 (breit, 6 H, N-CH₂-CH₂). C₁₅H₂₀N₂O (244,3) Gef.: (ms) 244; Ber.: C 73,7 H 8,25 N 11,5; Gef.: C 73,7 H 8,22 N 11,5. Perchlorat: Schmp. 147° (Ethanol/Ether).

3-Anilino-2-(1-pyrrolidinylmethyl)-2-propen-1-al (4b)

Schmp. 65–67° (Ether), farblose Kristalle. Ausb.: 6,2 g \approx 54 %. NMR(CDCl₃) 10,6 (breit, 1 H, mit D₂O austauschbar, NH), 9,08 (s, 1 H, CHO), 7,48 (d, s nach D₂O-Zusatz, 1 H, CH), 7,43–6,83 (m, 5 H, arom. H), 3,62 (s, 2 H, = C-CH₂-N), 2,83–2,42 (m, 4 H, N-CH₂-CH₂), 2,03–1,67 (m, 4 H, N-CH₂-CH₂). C₁₄H₁₈N₂O (230,3) Gef.: (ms) 230. Perchlorat: Schmp. 158° (Ethanol/Ether). IR (KBr): 3425, 3320, 3280, 1655, 1610, 1590, 1500, 1450, 1330, 1290, 1260, 1170, 1110, 1055, 990, 755, 625. C₁₄H₁₈N₂O · HClO₄ (330,8) Ber.: C 50,8 H 5,79 N 8,5; Gef.: C 50,8 H 5,78 N 8,6.

3-Anilino-2-hexamethyleniminomethyl-2-propen-1-al (4c)

Schmp. 72–74° (Ether), farblose Kristalle. Ausb.: 10,5 \approx 82 %. IR (KBr): 3420, 3060, 3030, 2920, 2855, 1655 S, 1630, 1595, 1585, 1500, 1315, 1295, 1255, 1240, 1195, 745. NMR (CDCl₃): 10,67 (breit, 1 H, mit D₂O austauschbar, NH), 9,15 (s, 1 H, CHO), 7,58 (d, s nach D₂O-Zusatz, 1 H, CH) 7,5–6,85 (m, 5 H, arom. H), 3,62 (s, 2 H, = C-CH₂-N), 2,92–2,53 (breit, 4 H, N-CH₂-CH₂), 1,97–1,55 (breit, 8 H, N-CH₂-CH₂). C₁₆H₂₂N₂O (258,4); Gef.: (ms) 258. Perchlorat: Schmp. 140–142° (Ethanol/Ether). C₁₆H₂₂N₂O · HClO₄ (358,8); Ber.: C 53,6 H 6,46 N 7,8; Gef.: C 53,7 H 6,41 N 7,7.

3-Anilino-2-morpholinomethyl-2-propen-1-al (4d)

Schmp. 123–124° (Ethanol), farblose Kristalle. Ausb.: 11,6 g \approx 94 %. IR (KBr): 3420, 3040, 2965, 2950, 2915, 2850, 2820, 2740, 1630, 1600, 1590, 1500, 1455, 1410, 1275, 1250, 1200, 1120, 1010, 770. NMR (CDCl₃): 10,18 (breit, 1 H, mit D₂O austauschbar, NH), 9,15 (s, 1 H, CHO), 7,53 (d, s

nach D₂O-Zusatz, 1 H, CH), 7,48–6,87 (m, 5 H, arom. H), 3,92–3,58 (m, 4 H, O-CH₂), 2,68–2,37 (m, 4 H, N-CH₂-CH₂). C₁₄H₁₈N₂O₂ (246,3) Gef.: (ms) 246; Ber.: C 68,3 H 7,37 N 11,4; Gef.: C 68,1 H 7,37 N 11,3.

3-Anilino-2-dimethylaminomethyl-2-propen-1-al (4e)

Es konnte kein kristallines Produkt gewonnen werden. Extraktion des vom Benzol befreiten öligen Rückstandes mit einem Gemisch aus 5proz. Schwefelsäure und Ether, Ammoniakalisieren der schwefelsauren Lösung und erneute Extraktion der wäßrigen Phase mit Chloroform ergab einen hellgelb gefärbten Auszug, der über Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach Filtration und Einengen i. Vak. erhielt man ein hellgelbes Öl, das über das Perchlorat gereinigt wurde. Ausb.: 7,1 g ölige Basenfraktion = 70 %. C₁₂H₁₆N₂O (204,3) Gef.: (ms) 204. NMR (DMSO-D₆): 9,12 (s, 1 H, CHO), 7,85 (s, 1 H, CH), 7,45–6,81 (m, 5 H, arom. H), 6,33 (breit, 1 H, mit D₂O austauschbar, NH), 3,18 (s, 2 H, CH₂) 2,12 (s, 6 H, CH₃). IR (KBr): 3330, 3295, 3125, 2850, 1655 S, 1615, 1600, 1590, 1490, 1470, 1330, 1300, 1255, 1160, 1135, 1100, 1055, 760, 625. C₁₂H₁₆N₂O · HClO₄ (304,8) Ber.: C 47,3 H 5,62 N 9,2; Gef.: C 47,4 H 5,73 N 9,2.

3-Benzylamino-2-propen-1-al (2)

Darstellung analog **1**. Schmp. 97° (CH₂Cl₂), Lit.²¹⁾ 96–97°, hellgelbe Kristalle. Ausb.: 56 %.

3-Benzylamino-propenal-Mannichbasen (5)

Darstellung analog **4**. Aufarbeitung entspr. **4e**.

3-Benzylamino-2-piperidinomethyl-2-propen-1-al (5a)

Ausb.: 65 %, ölige Basenfraktion. NMR (CDCl₃): 8,83 (s, 1 H, CHO), 7,57 (breit, 1 H, NH mit D₂O austauschbar), 7,45–7,2 (breit, 5 H, arom. H), 7,01 (s, 1 H, CH), 4,42 (s, 2 H, Ph-CH₂), 3,39 (s, 2 H, = C-CH₂-N), 2,6–2,23 (breit, 4 H, N-CH₂-CH₂), 1,67–1,3 (breit, 6 H, N-CH₂-CH₂). C₁₆H₂₂N₂O (258,4) Gef.: (ms) 258. Perchlorat: Schmp. 143° (Ethanol/Ether). IR (KBr): 3320, 3215, 3120, 2935, 2870, 1660, 1610, 1580, 1445, 1350, 1220, 1105, 1070 S. C₁₆H₂₂N₂O · HClO₄ (358,8) Ber.: C 53,6 H 6,46 N 7,8; Gef.: 53,6 H 6,40 N 7,8.

3-Benzylamino-2-(1-pyrrolidinylmethyl)-2-propen-1-al (5b)

Ausb.: 77 %, ölige Basenfraktion. NMR (CDCl₃): 8,89 (s, 1 H, CHO), 7,58–7,02 (breit, 6 H, 5 arom. H und NH, austauschbar durch D₂O), 6,93 (s, 1 H, CH), 4,39 (s, 2 H, Ph-CH₂), 3,45 (s, 2 H, = C-CH₂-N), 2,63–2,2 (breit, 4 H, N-CH₂-CH₂), 1,83–1,45 (m, 4 H, N-CH₂-CH₂). C₁₅H₂₀N₂O (244,3) Gef.: (ms) 244.

Pikrat: Schmp. 128° (Essigester/Ethanol) gelbe Kristalle. C₂₁H₂₃N₅O₈ (473,5) Ber.: C 53,3 H 4,90 N 14,8; Gef.: C 53,3 H 4,93 N 14,8.

3-Benzylamino-2-hexamethyleniminomethyl-2-propen-1-al (5c)

Ausb.: 55 %, ölige Basenfraktion. NMR (CDCl₃): 8,91 (s, 1 H, CHO), 7,5 (breit, 1 H, austauschbar durch D₂O, NH), 7,32 (s, 5 H, arom. H), 7,00 (s, 1 H, CH), 4,41 (s, 2 H, Ph-CH₂), 3,41 (s, 2 H, = C-CH₂-N), 2,51 (breiteres s, 4 H, N-CH₂-CH₂), 1,46 (s, 8 H, N-CH₂-CH₂). C₁₇H₂₄N₂O (272,4) Gef.: (ms) 272.

Sulfat: Schmp. 155–156° (Ethanol/Ether). IR (KBr): 3425, 3185, 3065, 2935, 2865, 1655 S, 1610, 1220, 1120. (C₁₇H₂₄N₂O)₂ · H₂SO₄ (642,9) Ber.: C 63,5 H 7,84 N 8,7; Gef.: C 63,5 H 7,75 N 9,0.

3-Benzylamino-2-morpholinomethyl-2-propen-1-al (5d)

Schmp. 58–59° (Ether), farblose Kristalle. Ausb.: 78 %. NMR (CDCl₃): 8,94 (s, 1 H, CHO), 8,0 (breit, 1 H, mit D₂O austauschbar, NH), 7,31 (s, 5 H, arom. H), 7,07 (d, J = 13 Hz, s nach D₂O-Zugabe, 1 H, CH), 4,44 (d, J = 5 Hz, s nach D₂O-Zugabe, 2 H, Ph-CH₂), 3,63–3,4 (m, 4 H, -O-CH₂), 3,31 (s, 2 H, = C-CH₂-N), 2,5–2,2 (m, 4 H, N-CH₂-CH₂). C₁₅H₂₀N₂O₂ (260,3) Gef.: (ms) 260.

Sulfat: Schmp. 168–170° (Ethanol/Ether). IR (KBr): 3430, 3185, 3070, 2960, 2880, 1660 S, 1610, 1455, 1360, 1225, 1120, 1090, 1055, 615. (C₁₅H₂₀N₂O₂)₂ · H₂SO₄ (618,8) Ber.: C 58,2 H 6,84 N 9,1; Gef.: C 58,3 H 6,84 N 9,1.

3-Benzylamino-2-dimethylaminomethyl-2-propen-1-al (5e)

Ausb.: 69 %, ölige Basenfraktion. NMR (CDCl₃): 8,97 (s, 1 H, CHO), 7,6–7,18 (m, 5 H, arom. H), 7,02 (s, 1 H, CH), 6,7–5,87 (breit, 1 H, austauschbar durch D₂O, NH), 4,47 (s, 2 H, Ph-CH₂), 3,32 (s, 2 H = C-CH₂-N), 2,2 (s, 6 H, N-CH₃). C₁₃H₁₈N₂O (218,3) Gef.: (ms) 218. Perchlorat: Schmp. 147–148° (Ethanol/Ether). IR (KBr): 3430, 3325, 3225, 3125, 1660, 1610 S, 1580, 1450, 1345, 1225, 1110, 705, 630. C₁₃H₁₈N₂O · HClO₄ (318,8) Ber.: C 49,0 H 6,01 N 8,8; Gef.: C 49,2 H 5,99 N 8,9.

Literatur

- 1 H. Hellmann und G. Opitz, *α-Aminoalkylierungen*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1960.
- 2 B. Reichert, *Die Mannich-Reaktion*, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959.
- 3 H. Möhrle und P. Spillmann, *Tetrahedron* 25, 5595 (1969).
- 4 H. Möhrle und P. Spillmann, *Tetrahedron* 26, 4895 (1970).
- 5 Dissertation *Jürgen Herbke*, FU Berlin 1978.
- 6 J. Dabrowski und U. Dabrowska, *Chem. Ber.* 101, 2365 (1968).
- 7 S. Tamura und E. Yabe, *Chem. Pharm. Bull.* 21, 2105 (1973).
- 8 Ch. Kashima, M. Yamamoto und N. Sugiyama, *J. Chem. Soc. C*, 1970, 111.
- 9 J. Dabrowski und U. Dabrowska, *Chem. Ber.* 101, 3392 (1968).
- 10 H.E.A. Kramer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 696, 15 (1966).
- 11 G.H. Alt und A.J. Speziale, *J. Org. Chem.* 30, 1407 (1965).
- 12 N.J. Leonard und J.A. Adamcik, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 595 (1959).
- 13 G.O. Dudek und R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 2691 (1962).
- 14 C. Pascual, J. Meier und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 49, 164 (1966).
- 15 M. Tramontini, *Synthesis* 1973, 733.
- 16 H.J. Roth und G. Langer, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 301, 695 (1968).
- 17 N.J. Leonard und F.P. Hauck jr., *J. Am. Chem. Soc.* 79, 5279 (1957).
- 18 H. Böhme, W. Lehnert und G. Keitzer, *Chem. Ber.* 91, 340 (1958).
- 19 G. Rihs, A. Niederhauser, A. Sterchi und M. Neuenschwander, *Chimia* 30, 52 (1976).
- 20 F. Wille und L. Saffer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 568, 34 (1950).
- 21 D.B.P. 944852 (1956) BASF (F. Wille); C.A. 52, 16300 A (1958).