

HELLMUT BREDERECK, ADOLF WAGNER, HEINZ BECK  
und RAINER-JOACHIM KLEIN

## Die Struktur der Sulfinsäureanhydride

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 2. Juli 1960)

*Herrn Professor Dr. Wilhelm Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet*

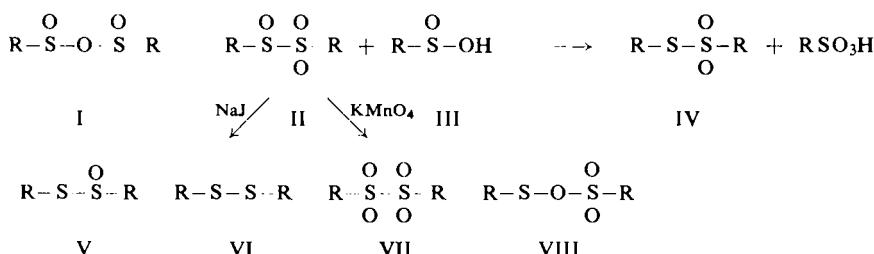
Durch spektroskopische Untersuchungen wird gezeigt, daß die „Sulfinsäureanhydride“ nicht als Anhydride sondern als Sulfinylsulfone vorliegen.

Bei der Deutung des Ablaufs der Disproportionierung von Sulfinsäuren nahmen wir als Zwischenprodukt Sulfinsäureanhydride an<sup>1)</sup>. Im Rahmen dieser Untersuchungen haben wir uns auch mit der Struktur dieser Verbindungen befaßt, über die wir im folgenden berichten.

Sulfinsäureanhydride wurden erstmals von E. KNOEVENAGEL und L. POLACK<sup>2)</sup> aus Arylsulfinsäuren mit Acetanhydrid/Schweifelsäure dargestellt. Wir synthetisierten *p*-Toluolsulfinsäureanhydrid durch Umsetzung von *p*-Toluolsulfinsäurechlorid mit *p*-toluolsulfinsäurem Natrium (Ausb. 87%).

Mit *p*-Toluolsulfinsäureanhydrid führten wir einige Umsetzungen durch: Die Verbindung scheidet aus Natriumjodidlösung sofort Jod aus. In saurer Lösung entsteht mit einem Überschuß von Jodid quantitativ Di-*p*-tolyldisulfid. *N,N,N',N'*-Tetraäthyl-*p*-phenylenediamin wird von *p*-Toluolsulfinsäureanhydrid zum Wursterschen Kation oxydiert. Die Reaktion läuft in absol. Nitromethan sofort ab, in unpolaren Lösungsmitteln (Benzol, Dioxan) erfolgt sie nur in Gegenwart einiger Tropfen Wasser. *p*-Toluolsulfinsäure, *p*-Toluolthiosulfonsäure-*S-p*-tolylester und *p*-Toluolsulfinsäurechlorid geben diese Reaktion nicht. Durch *p*-Toluolsulfinsäure wird *p*-Toluolsulfinsäureanhydrid zu *p*-Toluolthiosulfonsäure-*S-p*-tolylester reduziert. Andererseits wird das Anhydrid durch Kaliumpermanganat zum Disulfon (Di-*p*-tolyl-disulfon) oxydiert.

Sulfinsäureanhydride würden als Anhydride die Struktur I besitzen. Das unterschiedliche Verhalten des Anhydrids und der Sulfinsäure (III) gegenüber *N,N,N',N'*-



<sup>1)</sup> H. BECK, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1958; H. BREDERECK, A. WAGNER, H. BECK, H. HERLINGER und K.-G. KOTENHAHN, Angew. Chem. 70, 268 [1958].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 3323 [1908].

Tetraäthyl-*p*-phenylenediamin, ebenso die Reduktion des Anhydrids mit Sulfinsäure zu *p*-Toluolthiosulfonsäure-*S*-*p*-tolylester (IV) legen für das Anhydrid jedoch die Struktur II nahe.

Mit dieser Struktur II würde sich auch die Reduktion des Anhydrids zum Disulfid (VI) und seine Oxydation zum Disulfon (VII) zwanglos erklären lassen. Da aber Sulfinsäuren (III) mit Permanganat ebenfalls ein Disulfon (VII) und mit Jodwasserstoff<sup>3)</sup> oder mit Zink/Salzsäure<sup>4)</sup> ein Disulfid (VI) liefern, kann auf Grund dieser Reaktionen nicht ohne weiteres auf eine S—S-Bindung des Anhydrids (II) geschlossen werden. Wir haben daher versucht, die Struktur mit Hilfe von IR-Spektren zu klären. In diese Untersuchungen haben wir auch eine evtl. Struktur des Anhydrids als gemischtes Anhydrid aus Sulfon- und Sulfensäure, gemäß VIII, einbezogen.

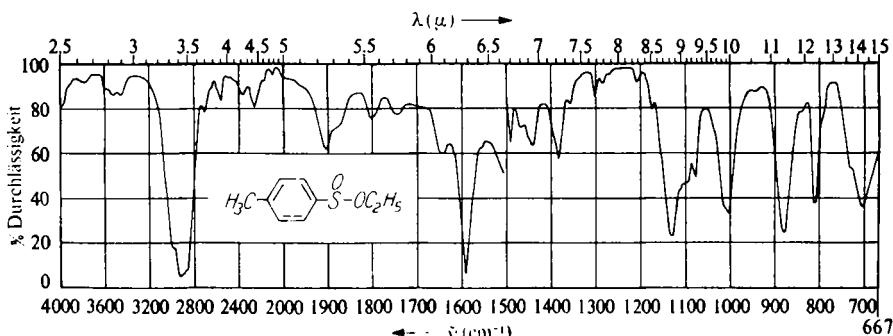


Abbildung 1. IR-Spektrum des *p*-Toluolsulfinsäure-äthylesters

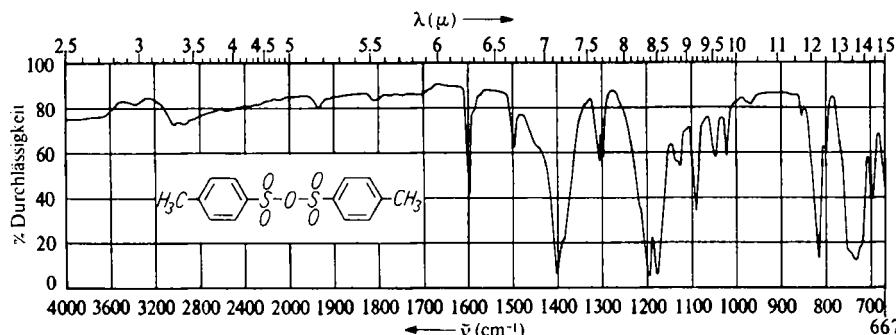


Abbildung 2. IR-Spektrum des *p*-Toluolsulfonsäureanhydrids

Von dem IR-Spektrum eines echten Sulfinsäureanhydrids I war eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Spektrum der Sulfinsäure III bzw. ihres Esters zu erwarten, von einem Anhydrid der Struktur VIII eine Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Sulfonsäureanhydrids. Die Spektren des *p*-Toluolsulfinsäure-äthylesters (Abbildung 1) und des *p*-Toluolsulfonsäureanhydrids (Abbildung 2) unterscheiden sich jedoch so weitgehend vom Spektrum des „*p*-Toluolsulfinsäureanhydrids“ (Abbildung 3), daß diesem nicht

<sup>3)</sup> L. HORNER und O. H. BASEDOW, Liebigs Ann. Chem. **612**, 108 [1958].

<sup>4)</sup> R. OTTO, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 1588 [1876]; **10**, 940 [1877].

die Struktur I oder VIII zukommen kann. Eine Verbindung der Struktur II stellt ein Oxydationsprodukt eines Disulfids dar. Von ihrem IR-Spektrum war eine Ähnlichkeit mit den IR-Spektren anderer Oxydationsprodukte eines Disulfids zu erwarten. Betrachten wir zunächst die IR-Spektren des Di-*p*-tolyl-disulfids (VI) (Abbildung 4) und

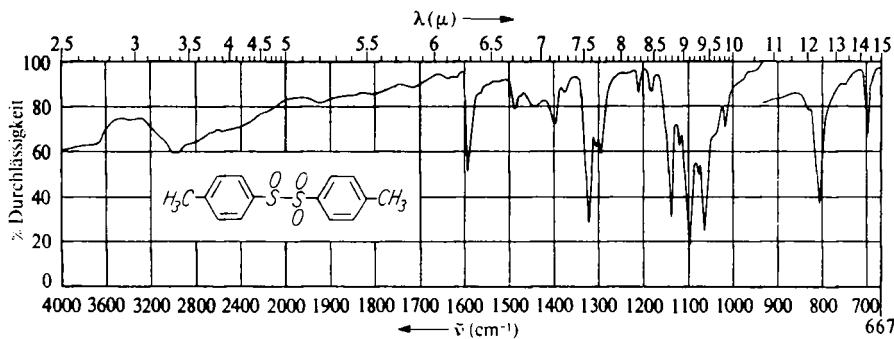


Abbildung. 3. IR-Spektrum des *p*-Tolylsulfinyl-*p*-tolylsulfons (*p*-Toluolsulfinsäureanhydrid)

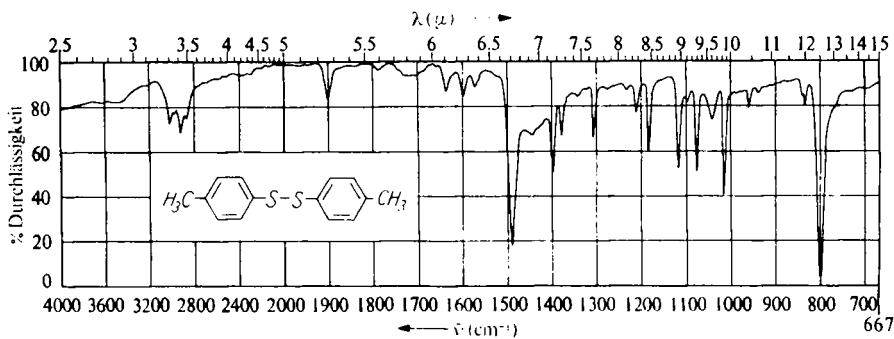


Abbildung. 4. IR-Spektrum des Di-*p*-tolyl-disulfids

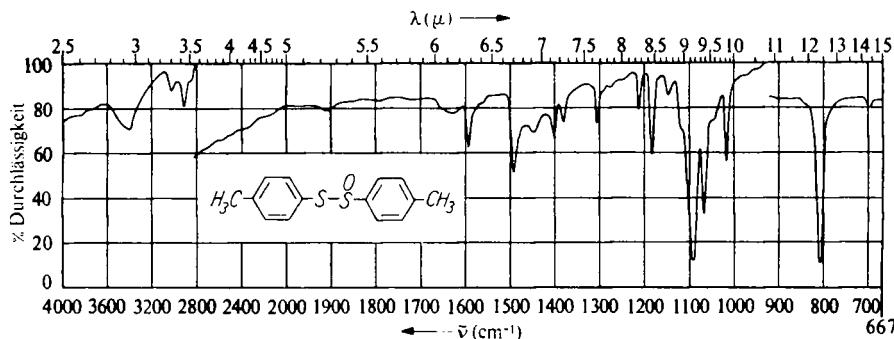


Abbildung. 5. IR-Spektrum des *p*-Toluolthiosulfinsäure-*S*-*p*-tolyesters

seiner Oxydationsprodukte, des *p*-Toluolthiosulfinsäure-*S*-*p*-tolylesters (V) (Abbildung. 5), des *p*-Toluolthiosulfinsäure-*S*-*p*-tolylesters (IV) (Abbildung. 6) und des Di-*p*-tolyl-disul-

fons (VII) (Abbildung 7), so zeigt sich, daß, von kleineren Unterschieden der Bandenlagen und der relativen Intensitäten abgesehen, sich alle Banden des Di-*p*-tolyl-disulfids in den IR-Spektren der Oxydationsprodukte wiederfinden.

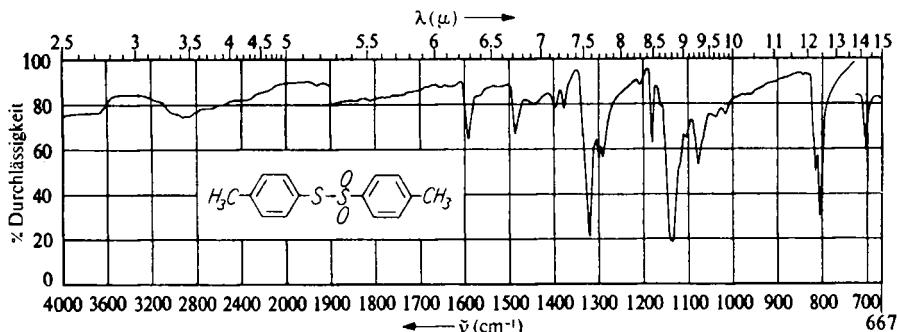


Abbildung 6. IR-Spektrum des *p*-Toluolthiosulfinsäure-*S*-*p*-tolylesters

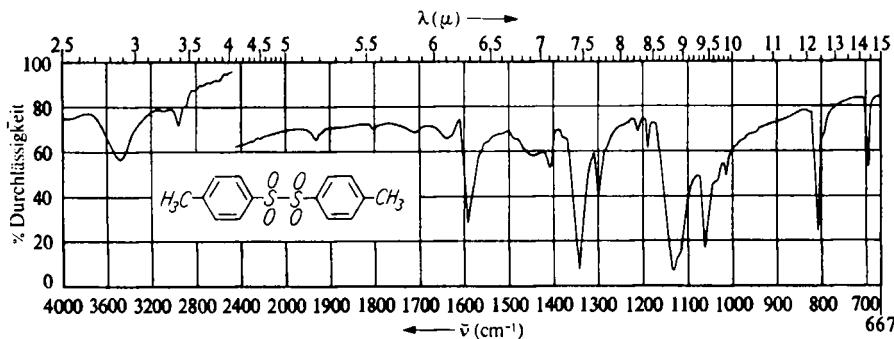


Abbildung 7. IR-Spektrum des Di-*p*-tolyl-disulfons

Besonders auffällig ist die Änderung der Intensitäten bei den bei 1590–1596/cm und bei 1486–1490/cm liegenden Banden der C=C-Valenzschwingung der Aromaten. Mit zunehmendem Oxydationsgrad der Disulfidbrücke nimmt die Absorption der Bande bei 1490/cm ab, während gleichzeitig die Bande bei 1590/cm an Intensität gewinnt. Daneben liegt noch in allen Spektren zwischen 1062 und 1078 eine Bande mit sehr unterschiedlicher Intensität (1,4-disubstituierter Aromat).

Darüber hinaus treten in den IR-Spektren der Oxydationsprodukte weitere starke Banden auf, so im Spektrum des *p*-Toluolthiosulfinsäure-*S*-*p*-tolylesters (V) eine zusätzliche Bande bei 1094/cm, die wir der S=O-Valenzschwingung zuordnen. Demnach liegt die S=O-Valenzschwingung des Thiosulfinsäure-*S*-esters zwischen der S=O-Valenzschwingung der Sulfoxide (1040–1060/cm)<sup>5,6)</sup> und der S=O-Valenzschwingung der Sulfinsäureester (1126–1136/cm)<sup>7)</sup> bzw. der Sulfinsäurechloride (1150/cm)<sup>7)</sup>.

Im *p*-Toluolthiosulfinsäure-*S*-*p*-tolylester (IV) tritt eine asymm. (1322/cm) und eine symm. SO<sub>2</sub>-Valenzschwingung (1136/cm) in den Bereichen auf, in denen sie nach

<sup>5)</sup> D. BARNARD, J. M. FABIAN und H. P. KOCH, J. chem. Soc. [London] 1949, 2442.

<sup>6)</sup> J. CYMERMAN und J. B. WILLIS, J. chem. Soc. [London] 1951, 1332.

<sup>7)</sup> S. DETONI und D. HADZI, J. chem. Soc. [London] 1955, 3163.

J. CYMERMAN und J. B. WILLIS<sup>6)</sup> zu erwarten sind. Daneben finden sich im Spektrum noch zwei Banden bei 651/cm (stark) und 702/cm (mittel). Ähnlich ist das Spektrum des Di-*p*-tolyl-disulfons. Die SO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen liegen bei 1344/cm und 1134/cm. Auch hier treten noch zwei Banden bei 626/cm (stark) und 694/cm (mittel) auf.

Ein Vergleich dieser Spektren mit dem des „*p*-Toluolsulfinsäureanhydrids“ (Abbildung. 3) zeigt, daß in letzterem alle die Banden vorliegen, die auch im Spektrum des *p*-Toluolthiosulfinsäure-*S-p*-tolylesters (V) und des *p*-Toluolthiosulfinsäure-*S-p*-tolylesters (IV) vorhanden sind (asymm. SO<sub>2</sub>-Valenzschwingung: 1322/cm, symm. SO<sub>2</sub>-Valenzschwingung: 1135/cm, S=O-Valenzschwingung: 1096/cm und zwei Banden bei 645/cm (stark) und 698/cm (mittel)). Das Spektrum zeigt darüber hinaus keine Banden, die nicht auch im Spektrum des Di-*p*-tolyl-disulfids vorhanden sind.

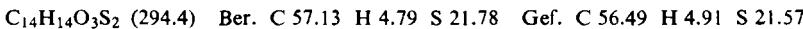
Entsprechend unterscheidet sich das IR-Spektrum des „ $\beta$ -Naphthalinsulfinsäure-anhydrids“ von dem des  $\beta$ -Naphthalinthiosulfinsäure-*S-β-naphthylesters* im wesentlichen nur durch eine starke Bande bei 1092/cm (S=O-Valenzschwingung). Die IR-Spektren des *p,p'*-Dichlor-diphenyldisulfids, des *p*-Chlorbenzolthiosulfinsäure-*S-p*-chlorphenylesters und des *p,p'*-Dichlor-diphenyldisulfons zeigen im Bereich der S=O-Valenzschwingung starke schmale Banden (Disulfid: 1095/cm; Thioester: 1091 und 1071/cm; Disulfon: 1090 und 1063/cm). Das IR-Spektrum des „*p*-Chlorbenzolsulfinsäureanhydrids“ unterscheidet sich von dem des *p*-Chlorbenzolthiosulfinsäure-*S-p*-chlorphenylesters im wesentlichen nur im S=O-Valenzbereich. Hier tritt eine starke, breite Bande (Max.: 1089/cm; Schultern: 1099 und 1085/cm; Nebenmax.: 1063/cm) auf.

Auf Grund dieser recht eindeutigen Analyse der Spektren schreiben wir den „Sulfinsäureanhydriden“ die Struktur II zu. Die von uns untersuchten Verbindungen sind daher zu bezeichnen als *p*-Tolylsulfinyl-*p*-tolylsulfon, *p*-Chlorphenylsulfinyl-*p*-chlorphenylsulfon und  $\beta$ -Naphthylsulfinyl- $\beta$ -naphthylsulfon.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*p*-Tolylsulfinyl-*p*-tolylsulfon (II, R = (p)CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): 20 g *p*-Toluolsulfinsäure<sup>8)</sup> (über KOH getrocknet) werden in 100 ccm absol. Petroläther aufgeschlämmt, unter Schütteln 12 ccm Thionylchlorid zugegeben und der Kolben mit einem Calciumchloridrohr verschlossen. Die sofort einsetzende Gasentwicklung ist bei gelegentlichem Umschütteln nach 1 1/2 Stdn. beendet. Es wird von ungelöster Substanz abgesaugt und Petroläther und überschüssiges Thionylchlorid i. Vak. bei Raumtemperatur abdestilliert. 17.8 g des Rückstandes (*p*-Tolylsulfinylchlorid) werden in 20 ccm absol. Äther gelöst und 18.5 g trockenes *p*-toluolsulfinsaures Natrium in kleinen Portionen unter Schütteln zugegeben. Zur Aufschämmung werden einige Glaskugeln gegeben und 1 Stde. im geschlossenen Kolben unter gelegentlichem Belüften geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser eingegossen, der Niederschlag abfiltriert, je einmal mit eiskaltem Wasser und Äther verrieben und dann mit Äther gewaschen. 25 g (81 % d. Th.) weißes Pulver, Schmp. 87°. Das *p*-Tolylsulfinyl-*p*-tolylsulfon läßt sich nicht ohne Zersetzung umkristallisieren.

Die Substanz war, wie die IR-Spektren zeigten, mit einem nach E. KNOEVENAGEL und L. POLACK<sup>2)</sup> dargestellten Präparat — Schmp. 75° — identisch.



<sup>8)</sup> H. BREDERECK und E. BÄDER, Chem. Ber. 87, 129 [1954].

*p-Chlorphenylsulfinyl-p-chlorphenylsulfon* (II, R = (p)Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): 22 g *p-Chlorbenzolsulfinsäure*<sup>8)</sup> (über KOH getrocknet) werden in 140 ccm absol. Äther aufgeschlämmt und unter Schütteln langsam 15 ccm *Thionylchlorid* zugegeben. Die Reaktion setzt sofort ein und ist nach wenigen Minuten beendet. Es wird von ungelöster Substanz abgesaugt und Äther und überschüssiges Thionylchlorid i. Vak. bei Raumtemperatur abdestilliert. 19.5 g des Rückstandes (*p-Chlorphenylsulfinylchlorid*) werden in 20 ccm absol. Äther gelöst und 19.8 g *p-chlorbenzolsulfinsaures Natrium* in kleinen Portionen unter Schütteln zugegeben. Es wird entsprechend der obigen Vorschrift weitergearbeitet. 17.1 g (51% d. Th.) weißes Pulver, Schmp. 95°. Das *p-Chlorphenylsulfinyl-p-chlorphenylsulfon* lässt sich nicht ohne Zersetzung umkristallisieren.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (335.2) Ber. C 42.99 H 2.40 Cl 21.15 S 19.13

Gef. C 41.94 H 2.52 Cl 21.11 S 18.48

*β-Naphthylsulfinyl-β-naphthylsulfon* (II, R = β-Naphthyl-): Analog der obigen Vorschrift werden aus 1.5 g *β-Naphthylsulfinylchlorid* (Rohprodukt) und 1.7 g *β-naphthalinsulfinsaurem Natrium* 1.5 g (60% d. Th.) *β-Naphthylsulfinyl-β-naphthylsulfon* als weißes Pulver vom Schmp. 91° erhalten.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (366.4) Ber. C 65.55 H 3.85 S 17.50 Gef. C 64.97 H 3.93 S 17.21

*N.N'.N'-Tetraäthyl-p-phenylen diamin* gibt mit *p-Tolylsulfinyl-p-tolylsulfon* in absolut. Nitromethan sofort eine intensive Blaufärbung. In absolut. Benzol oder absolut. Dioxan bleibt die Lösung farblos. Sie färbt sich jedoch nach Zugabe einiger Tropfen Wasser. *p-Toluolsulfinsäure*, *p-Tolylsulfinylchlorid* und *p-Toluolthiosulfonsäure-S-p-tolyester* geben unter diesen Reaktionsbedingungen mit *N.N'.N'-Tetraäthyl-p-phenylen diamin* keine Färbung.

*Oxydation des p-Tolylsulfinyl-p-tolylsulfons*: 3.5 g *p-Tolylsulfinyl-p-tolylsulfon* werden mit einer Lösung von 0.8 g Kaliumpermanganat in 25 ccm Eisessig auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird in Wasser eingegossen, mit Ammoniak nahezu neutralisiert und der Niederschlag abgesaugt. 1.3 g (35% d. Th.) *Di-p-tolyl-disulfid* (VII, R = (p)CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Nach Umkristallisieren aus Eisessig Schmp. und Misch-Schmp. 212°; Lit.<sup>9)</sup>: Schmp. 212°.

*Reduktion des p-Tolylsulfinyl-p-tolylsulfons mit Kaliumjodid in saurer Lösung*: Es wird analog der jodometrischen Bestimmung von Sulfinsäuren und Thiosulfonaten nach L. HORNER und O. BASEDOW<sup>3)</sup> reduziert.

0.856 g *p-Tolylsulfinyl-p-tolylsulfon* werden in wenig Methanol gelöst, 4 g Kaliumjodid zugegeben und 6 ccm konz. Salzsäure zugesetzt. Nach einigen Minuten werden 10 ccm Chloroform zugegeben und nach Verdünnen mit Wasser mit n/10 Thiosulfatlösung titriert. Verbrauch 119.8 ccm (4.12 Äquiv. Jod/Mol *p-Tolylsulfinyl-p-tolylsulfon*).

Die Chloroformschicht wird abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die organ. Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Es verbleiben 0.8 g sirupöser Rückstand. Nach Anreiben mit Petroläther kristallisieren 0.5 g, Schmp. 68°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. und Misch-Schmp. mit *p-Toluolthiosulfonsäure-S-p-tolyester* (IV, R = (p)CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sup>10)</sup> 76°.

Von der Mutterlauge des rohen Thioesters wird der Petroläther i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert langsam (0.2 g). Nach Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. und Misch-Schmp. mit *Di-p-tolyl-disulfid* (VI, R = (p)CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sup>11)</sup> 46°.

Wird bei dem obigen Ansatz nur 1/5 bis 1/6 *p-Tolylsulfinyl-p-tolylsulfon* eingesetzt, so wird dieses quantitativ zum Disulfid reduziert. Eingesetzt: 0.1472 g *p-Tolylsulfinyl-p-tolylsulfon*; durch Titration gefunden: 0.1453 g.

9) E. GEBAUER-FÜLNEGGER, E. RIESS und S. ILSE, Mh. Chem. **49**, 41 [1928].

10) R. OTTO, J. LÖWENTHAL und A. v. GRUBER, Liebigs Ann. Chem. **149**, 101 [1869].

11) R. LEUCKART, J. prakt. Chem. [2] **41**, 179 [1890].

*Reduktion des p-Tolylsulfinyl-p-tolylsulfons mit p-Toluolsulfinsäure:* Zu 5.8 g *p*-Tolylsulfinyl-*p*-tolylsulfon und 3.2 g *p*-Toluolsulfinsäure werden bei 65° unter Reinstickstoff 100 ccm absol. Dioxan gegeben. Nach 10 Min. wird in Wasser eingegossen, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther i. Vak. bei Raumtemperatur abdestilliert. Der Rückstand wird aus Petroläther umkristallisiert. 3.8 g (68% d. Th.) *p*-Toluolthiosulfinsäure-*S*-*p*-tolylester (IV, R = (p)CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) Schmp. und Misch-Schmp. 75°.

*p*-Toluolsulfinsäure-äthylester nach A. J. H. HOUSSA, J. KENYON und H. PHILLIPS<sup>12)</sup>. Sdp.<sub>0.05</sub> 75–76°; n<sub>D</sub><sup>26</sup> 1.5296. Lit.<sup>12)</sup>: Sdp.<sub>0.1</sub> 75–76°; n<sub>D</sub><sup>26</sup> 1.5309.

*p*-Toluolsulfinsäureanhydrid: 14.2 g *p*-toluolsulfonsaures Silber werden in 50 ccm absol. Acetonitril gelöst und eine Lösung von 10 g *p*-Toluolsulfochlorid in 30 ccm absol. Acetonitril zugegeben. Es fällt sofort Silberchlorid aus. Nach 1/2 Stde. wird filtriert und das Filtrat in Eiswasser eingerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Nach Umkristallisieren aus absol. Äther 16 g (96% d. Th.) farblose Kristalle. Schmp. 125°. Lit.<sup>13)</sup>: Schmp. 122–125°.

*p*-Toluolthiosulfinsäure-*S*-*p*-tolylester (IV, R = (p)CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) nach S. SMILES und D. T. GIBSON<sup>14)</sup>. Schmp. 76° (mehrmals aus tiefsiedendem Petroläther), Lit.<sup>10)</sup>: Schmp. 76°.

*p*-Toluolthiosulfinsäure-*S*-*p*-tolylester (V, R = (p)CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) nach H. J. BACKER und H. KLOOSTERZIEL<sup>15)</sup>. Schmp. 88–89° (mehrmals aus Alkohol/Wasser), Lit.<sup>15)</sup>: Schmp. 86°.

*Di-p-tolyl-disulfid* (VI, R = (p)CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) nach H. GILMAN, L. E. SMITH und H. H. PARKER<sup>16)</sup>. Schmp. 45° (mehrmals aus Äthanol), Lit.<sup>11)</sup>: Schmp. 46°.

*Di-p-tolyl-disulfon* (VII, R = (p)CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) nach H. GILMAN, L. E. SMITH und H. H. PARKER<sup>16)</sup>. Schmp. 212° (mehrmals aus Eisessig), Lit.<sup>9)</sup>: Schmp. 212°.

*p*-Chlorbenzolthiosulfinsäure-*S*-*p*-chlorphenylester (IV, R = (p)Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) durch Disproportionieren der *p*-Chlorbenzolsulfinsäure. Schmp. 138°, Lit.<sup>17)</sup>: Schmp. 136–138°.

*p,p'-Dichlor-diphenyldisulfid* (VI, R = (p)Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) nach H. HÜBNER und J. ALSBERG<sup>18)</sup>. Schmp. 71°, Lit.<sup>19)</sup>: Schmp. 71°.

*p,p'-Dichlor-diphenyldisulfon* (VII, R = (p)Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) nach T. P. HILDITCH<sup>20)</sup>. Schmp. 215°, Lit.<sup>21)</sup>: Schmp. 214°.

*β-Naphthalinthiosulfinsäure-*S*-*β*-naphthylester* (IV, R = β-Naphthyl) nach R. OTTO, A. RÖSSING und J. TRÖGER<sup>22)</sup>. Schmp. 106–107°, Lit.<sup>22)</sup>: Schmp. 106–108°.

Die Spektren der festen Verbindungen wurden in Kaliumbromid gepreßt, die der flüssigen Substanzen kapillar zwischen Natriumchloridscheiben mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 21 aufgenommen.

12) J. chem. Soc. [London] 1929, 1700.

13) H. MEYER und K. SCHLEGL, Mh. Chem. 34, 561 [1913].

14) J. chem. Soc. [London] 125, 176 [1924].

15) Recueil Trav. chim. Pays-Bas 73, 129 [1954].

16) J. Amer. chem. Soc. 47, 851 [1925].

17) R. OTTO, Liebigs Ann. Chem. 145, 317 [1868].

18) Liebigs Ann. Chem. 156, 308 [1870].

19) R. OTTO, Liebigs Ann. Chem. 143, 100 [1867].

20) J. chem. Soc. [London] 93, 1524 [1908].

21) G. BULMER und F. G. MANN, J. chem. Soc. [London] 1945, 680.

22) J. prakt. Chem. [2] 47, 97 [1893].