

JOACHIM GOERDELER und HORST ULLMANN¹⁾

Über die Darstellung von Phosphorsäure-triester-sulfonimiden und Trithiophosphorsäure-triester-sulfonimiden

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 3. November 1960)

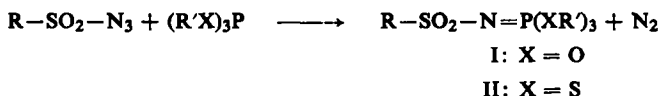
Trialkyl- und Triarylphosphite sowie die entsprechenden Trithio-Analogen setzen sich mit aliphatischen und aromatischen ein- und zweiwertigen Sulfonsäureaziden glatt zu entsprechenden Phosphorsäureester-sulfonimiden um. Einige neue Sulfonazide werden beschrieben.

H. STAUDINGER und E. HAUSER²⁾ haben gezeigt, daß Phosphine mit Aziden folgende Umsetzung eingehen:



Diese Reaktion scheint bisher keine Ausdehnung erfahren zu haben³⁾, obwohl die genannten Autoren eine solche in der zitierten Arbeit ankündigten.

Im Zusammenhang mit anderen Aminierungsstudien untersuchten wir das Verhalten von Phosphiten und Trithiophosphiten gegenüber Sulfonaziden. Letztere wurden nach Angaben der Literatur⁴⁾ aus Sulfonsäurechlorid und Natriumazid in Methanol hergestellt und gewöhnlich in der Lösung sogleich weiterverarbeitet. In allen Fällen setzten sich die verwendeten einwertigen Sulfonazide gemäß folgenden Gleichungen in Ausbeuten von 50–90% um:



Die Reaktion erforderte mehrere Minuten bis einige Stunden und Temperaturen zwischen 10° und dem Sieden der Lösung.

Hinsichtlich der Sulfonazide wurde ein Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit etwa mit steigender Größe des Restes R festgestellt; bei den Phosphiten ließ sich folgende Reihe beobachten:



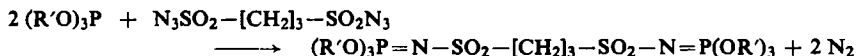
¹⁾ Auszug aus der Dissertat. H. ULLMANN, Univ. Bonn 1960.

²⁾ Helv. chim. Acta 4, 861 [1921].

³⁾ A. V. KIRSANOV, G. I. DERKACH und R. G. MAKITRA, J. obsh. khim. 28, 1227 [1958], ließen Triphenylphosphit mit Benzazid reagieren; wir erhielten von dieser Arbeit Kenntnis nach Durchführung des Hauptteils unserer Versuche.

⁴⁾ J. H. BOYER, C. H. MACK, N. GOEBEL und J. R. MORGAN JR., J. org. Chemistry 23, 1051 [1958].

Auch bifunktionelle aliphatische und aromatische Sulfonazide reagierten im allgemeinen entsprechend, z. B.:

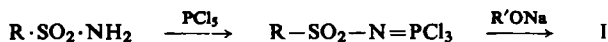


Ausnahmen bildeten Sulfuryldiazid und Methandisulfonsäurediazid (die in Eisessig eingesetzt wurden, da sie in Methanol nicht stabil sind).

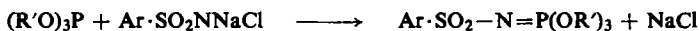
Zwischenverbindungen von der Art der STAUDINGERSchen Phosphazide traten nicht in Erscheinung.

Interessant ist ein Vergleich mit kürzlich von K. DIMROTH und A. NÜRRENBACH⁵⁾ durchgeführten Alkylierungen von Phosphorigsäureestern und -amiden mittels Carbenium-Ionen. Auch hier erfolgte der Angriff stets am Phosphor, nicht am Sauerstoff oder Stickstoff. Doch sind den Alkylierungen offenbar engere Grenzen gesetzt als den Aminierungen (der hier beschriebenen Art): Triphenylphosphit konnte von den meisten Carbenium-Verbindungen nicht mehr alkyliert werden.

Einige der hier dargestellten Verbindungen I wurden bereits von A. V. KIRSANOV^{6,7)} beschrieben; er benutzte die Reaktionsfolgen:

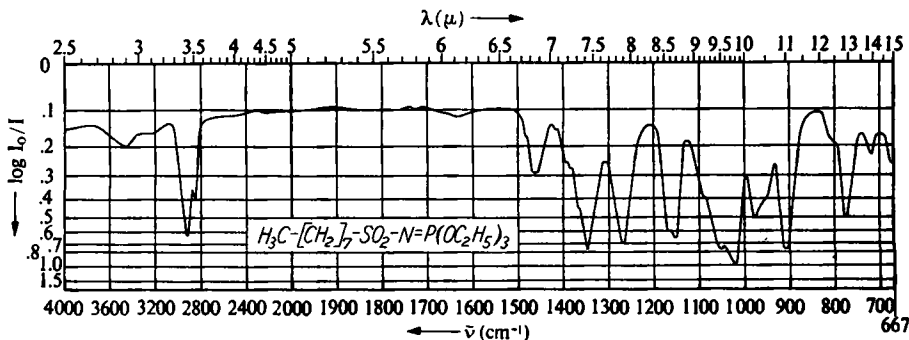


Gelegentlich machte KIRSANOV auch von Chloraminen Gebrauch⁸⁾:



Letztere Methode, die der unsrigen am nächsten steht, dürfte auf die aromatischen Sulfonimide beschränkt sein.

Die Verbindungen sind geruchlose oder schwach esterartig riechende Öle bzw. kristalline Substanzen von recht beträchtlicher thermischer Beständigkeit. In heißem



IR-Spektrum von n-Octylsulfonimido-phosphorsäure-triäthylester (flüssig) (NaCl-Prisma)

⁵⁾ Chem. Ber. **93**, 1649 [1960].

⁶⁾ A. V. KIRSANOV und V. I. SEVCHENKO, J. obsh. khim. **24**, 474 [1954]; C. A. **49**, 6164a [1955].

⁷⁾ A. V. KIRSANOV und N. L. EGOROVA, J. obsh. khim. **28**, 1052 [1958]; C. A. **52**, 18290d [1958].

⁸⁾ A. V. KIRSANOV und V. I. SEVCHENKO, J. obsh. khim. **26**, 74 [1956]; C. A. **50**, 13786h [1956].

wäßrigem Äthanol hydrolysieren die niederen Glieder allmählich zur Diester-Stufe; bedeutend stabiler sind unter diesen Bedingungen die Triarylester sowie die Verbindungen II.

Saure Hydrolyse ergab, in Übereinstimmung mit Befunden von KIRSANOV⁶⁾, vollständige Spaltung der P=N-Bindung zu den betreffenden Sulfonamiden.

Molekulargewichtsbestimmungen (kryoskop. in Benzol u. a.) belegten die monomere Struktur der Verbindungen.

Die IR-Spektren (von 20 untersuchten Verbindungen I und II) wiesen starke Banden bei 1115–1155, 1150–1175, 1260–1290 und meist auch bei 1300–1350/cm auf. Den Bereich von 1260–1290/cm möchten wir der P=N-Gruppe zuordnen (die übrigen dürften von der SO₂-Gruppe stammen), wobei darauf hingewiesen sei, daß in Phosphornitrilchloriden sehr ähnliche Banden entsprechend gedeutet wurden⁹⁾. Auch die P=O-Gruppe absorbiert bei 1250–1300/cm¹⁰⁾.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, danken wir verbindlich für gewährte Sachbeihilfen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹¹⁾

1. Sulfonsäureazide

In Anlehnung an BOYER et al.⁴⁾ wurden zur Lösung von 0.05 Mol des betr. flüssigen monofunktionellen Sulfonsäurechlorids in 20 ccm absol. Methanol bzw. 0.05 Mol des betr. kristallinen mono- oder bifunktionellen Sulfonsäurechlorids in 200 ccm absol. Methanol bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren im Laufe einer halben Stunde 0.07 bzw. 0.14 Mol (bei 2-wertigem Chlorid) feinstgepulvertes Natriumazid portionsweise zugesetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich dabei leicht. Darauf wurde nochmals 1/2 Sde., im Falle der kristallinen Sulfonsäurechloride 1 Sde., gerührt.

Die kristallinen mono- und bifunktionellen Sulfonsäureazide sind in kaltem Methanol nur mäßig löslich und fallen bei Verwendung höherer Konzentrationen aus der methanol. Lösung aus.

Falls die Azide isoliert werden sollten, setzte man zum jeweiligen Reaktionsgemisch Eiswasser zu.

Die in Tab. 1 aufgeführten Sulfonsäureazide sind in Wasser und Petroläther unlöslich, zeigen in Methanol und Äther unterschiedliche Löslichkeiten und lösen sich gut in den üblichen organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Methylenchlorid, Chloroform und Benzol. Beim Erhitzen auf dem Spatel sieden bzw. schmelzen sie kurz und explodieren oder verpuffen dann mehr oder weniger heftig. Die kristallinen Azide sind nicht schlagempfindlich.

2. Phosphorsäure-triester-sulfonimide und Trithiophosphorsäure-triester-sulfonimide

Allgemeine Darstellungsmethode: Zur Lösung von 0.01 Mol eines mono- bzw. bifunktionellen Sulfonsäureazids in der angegebenen Menge eines getrockneten Lösungsmittels wurden jeweils 0.012 Mol eines Mono- bzw. 0.024 Mol (bei bifunktionellem Azid) des Phosphits oder Thiophosphits mit dem gleichen Lösungsmittel verdünnt oder unverdünnt langsam

⁹⁾ L. W. DAASCH, J. Amer. chem. Soc. 76, 3403 [1954].

¹⁰⁾ Zusammenstellung in L. J. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules, 2. Aufl., Methuen & Co., London 1958.

¹¹⁾ Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heizmikroskop bestimmt, sie sind korrigiert. Bei zersetzlichen Substanzen wurde der Zers.-P. auf der Kofler-Heizbank 3 Sek. nach dem Aufstreuen bestimmt.

unter stetem Rühren zugegeben. Dabei wurde in Abhängigkeit von der gewählten Konzentration und der Reaktivität des Azids und Phosphits mit Wasser gekühlt oder leicht erwärmt und anschließend bis zur Beendigung der N_2 -Entwicklung noch einige Zeit bei der angegebenen Temperatur gehalten bzw. unter Rückfluß erhitzt. Darauf verdampfte man das Lösungsmittel i. Vak. der Wasserstrahlpumpe und trocknete den Rückstand, falls kristallin, auf Ton. Wenn die Verbindungen zunächst ölig zurückblieben, wurden sie durch Behandeln mit Aktivkohle und geeigneten Lösungsmitteln (Äther, Petroläther oder einer Mischung beider) gereinigt und dann bei Temperaturen zwischen 0 und 60° durch Kratzen oder längeres Stehenlassen unter geeigneten Lösungsmitteln zur Kristallisation gebracht. Flüssige Sulfonimide wurden i. Vak. wiederholt destilliert.

Methansulfonamido-phosphorsäure-diäthylester: 10 mMol *I* ($R=CH_3$, $R'=C_2H_5$) wurden in 10 ccm 80-proz. wäbr. Äthanol gelöst und 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung geschah durch Vak.-Destillation. Ausb. 76%, farbloses Öl, Sdp._{0.15} 122–124°, d_{20} 1.2078, n_D^{25} 1.4370.

$C_5H_{14}NO_5PS$ (231.3) Ber. N 6.06 S 13.86 Gef. N 5.95 S 14.12

n-Butansulfonamido-phosphorsäure-diäthylester wurde analog voranstehender Verbindung aus *I* ($R=n-C_4H_9$, $R'=C_2H_5$) dargestellt. Ausb. 86%, farbloses Öl, Sdp._{0.1} 127–128°, d_{20} 1.1412, n_D^{25} 1.4448.

$C_8H_{20}NO_5PS$ (273.3) Ber. N 5.13 S 11.72 Gef. N 5.16 S 11.66

Tab. 1. Sulfonsäureazide

Verbindung	Charakteristik und Ausb.	Analyse		
$C_2H_5-SO_2N_3$	farbl. dünnes Öl, explodiert auf dem Spatel	wegen der thermischen Instabilität nicht analysiert		
$n-C_4H_9-SO_2N_3$	farbl. Öl, verpufft heftig auf dem Spatel	s. o.		
$n-C_8H_{17}-SO_2N_3$	glycerinartiges farbl. Öl, verpufft unter starker Rauchentwickl.	s. o.		
			N	S
$n-C_{12}H_{25}-SO_2N_3$	Nadeln, Schmp. 31–32° (Methanol), ab ca. 250° starke Zers. u. schwache Verpuffung. 76%	$C_{12}H_{25}N_3O_2S$ (275.4)	Ber. 15.28 Gef. 15.19	11.63 11.39
$1.3-C_3H_6(SO_2N_3)_2$	Stäbchen, Schmp. 52° (Methanol), explodiert ab ca. 230°. 85%	$C_3H_6N_6O_4S_2$ (254.3)	Ber. 33.07 Gef. 33.08	25.19 25.03
$1.4-C_4H_8(SO_2N_3)_2$	Nadeln, Schmp. 82° (Methanol), verpufft heftig ab ca. 250°. 91%	$C_4H_8N_6O_4S_2$ (268.3)	Ber. 31.34 Gef. 31.10	23.88 23.75
$p-C_6H_4(SO_2N_3)_2$	Blättchen, Schmp. 133–134° (Äthanol), verpufft unter Rauchentwickl. 63%	$C_6H_4N_6O_4S_2$ (288.3)	Ber. 29.13 Gef. 28.90	22.19 21.68
$2.7-C_{10}H_6(SO_2N_3)_2$	Blättchen, Schmp. 152° (Chloroform), verpufft mäßig (Rußflocken!). 66%	$C_{10}H_6N_6O_4S_2$ (338.3)	Ber. 24.82 Gef. 24.30	18.93 19.10

Tab. 2. Phosphorsäure-triester-sulfonimide, R-SO₂-N=P(OR')₃

R	R'	Darst.-Methode ¹²⁾ Ausbeute ¹³⁾	Charakteristik	Analyse	C	H	N	S
CH ₃	C ₂ H ₅	A in 10 ccm Methanol, P in 10 ccm Methanol; anfangs kühlen, dann 1 Stde. 40°. 74 %	farbloßes, dünnes Öl Sdp.-0.03 102—104° d ₂₀ 1.2194 n _D 1.4446	ber. gef.	C ₇ H ₁₈ NO ₃ PS (259.3)		5.41 12.36 5.48 12.40	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	wie vorstehend	farbl., dünnes Öl Sdp.-0.1 115—116° d ₂₀ 1.1854 n _D 1.4447	ber. gef.	C ₈ H ₂₀ NO ₃ PS (273.3)		5.13 11.72 5.35 11.59	
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	wie vorstehend	farbl. Öl, Sdp.-0.15 120—121° d ₂₀ 1.1398 n _D 1.4458	ber. gef.	C ₁₀ H ₂₄ NO ₃ PS (301.3)		4.66 10.63 4.70 10.68	
n-C ₈ H ₁₇	C ₂ H ₅	A in 10 ccm Methanol, P in 10 ccm Methanol, 2 Stdn. 40°. 68 %	hellgelbes Öl Sdp.-0.6 166—167° d ₂₀ 1.0745 n _D 1.4371	ber. gef.	C ₁₄ H ₃₂ NO ₃ PS (357.4)		3.92 8.94 4.00 9.05	
n-C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₅	A in 30 ccm CH ₂ Cl ₂ , P in 10 ccm CH ₂ Cl ₂ , 2 Stdn. Rückfluß. 70 %	hellgelb., viskos. Öl Sdp.-0.2 193—194° d ₂₀ 1.0348 n _D 1.4512	ber. gef.	C ₁₈ H ₄₀ NO ₃ PS (413.5)		3.39 7.75 3.57 7.75	
CH ₃ ¹⁴⁾	C ₆ H ₅	A in 10 ccm Methanol, P unverdünnt, 5 Stdn. 40°. 68 %	körnige Kristalle Schmp. 89.5° (Methanol) Lit. 6) 90—92°					
n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	A in 10 ccm Methanol, P unverdünnt, 1 Stde. Rückfluß. 60 %	hellgelb. undestillierb. Öl d ₂₀ 1.2230 n _D 1.5427	ber. gef.	C ₂₂ H ₂₄ NO ₃ PS (445.3)		3.16 7.22 3.18 6.99	
n-C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₅	A in 10 ccm Methanol, P unverdünnt, 2 Stdn. Rückfluß. 53 %	grobe Kristalle Schmp. 41° (Äther/Petroläther)	ber. gef.	C ₂₆ H ₃₂ NO ₃ PS (501.6)		2.80 6.39 2.97 6.27	
n-C ₁₂ H ₂₅	C ₆ H ₅	A in 10 ccm Methanol, P unverdünnt, 3 Stdn. Rückfluß. 62% ¹⁵⁾	silbrig. Schuppen Schmp. 77—78° (Äther/Petroläther)	ber. gef.	C ₃₀ H ₄₀ NO ₃ PS (557.7)		2.51 5.74 2.41 5.96	
C ₆ H ₅ ¹⁴⁾	C ₂ H ₅	A in 30 ccm Äther, P in 10 ccm Äther, 1 Stde. 30°. 86% ¹⁵⁾	hellgelb., klares Öl Sdp.-0.3 162—164° d ₂₀ 1.2279 n _D 1.4775					
C ₆ H ₅ ¹⁴⁾	C ₆ H ₅	A in 10 ccm Äther, P unverdünnt, 2 Stdn. Rückfluß. 74% ¹⁵⁾	breite Stäbchen Schmp. 85° (Äthanol) Lit. 6) 85—86°					

¹²⁾ Abkürzungen: A = Azid; P = Phosphit. ¹³⁾ Die Ausbeuten beziehen sich, falls nicht anders vermerkt, auf eingesetztes Sulfonsäurechlorid.
¹⁴⁾ Bereits von KIRSANOV⁶⁾ dargestellt. ¹⁵⁾ Bezogen auf eingesetztes Sulfonazid.

Tab. 3. Trithiophosphorsäure-triester-sulfonimide, $R-SO_2-N=P(SR')_3$

R	R'	Darst.-Methode Ausbeute	Charakteristik	Analysen	C	H	N	P	S
CH ₃	C ₂ H ₅	A in 10 ccm Methanol, P in 10 ccm Methanol, 30 Min. Rückfluß. 53 %	Stäbchen, Schmp. 34–35° (Äther)	Ber. Gef.	41.69 41.39	4.56 4.58			
n-C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₅	A in 30 ccm Äthanol, P unverdünnt, 1 Stde. Rückfluß. 58 % ¹⁵⁾	undestillierb. gelb., viskoses Öl d_{20}^4 1.0849 n_{25}^D 1.5271	Ber. Gef.	27.76 27.68	3.03 3.21			
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	A in 10 ccm Äthanol, P unverdünnt, 2 Stdn. Rückfluß. 90 % ¹⁵⁾	seidige Nadeln, Schmp. 102.5° (Äthanol)	Ber. Gef.	56.14 56.41	3.61 3.90	2.73 2.76	6.04 5.86	24.95 24.89

Tab. 4. Alkylen- bzw. Arylen-bis-[phosphorsäure-triester-sulfonimide], $(R'O)_3P=N-N-SO_2-R-SO_2-N=P(OR')_3$

R	R'	Darst.-Methode Ausbeute	Charakteristik	Analysen	C	H	N	P	S
.3-C ₃ H ₆	C ₂ H ₅	a) A in 100 ccm Methanol, P unverdünnt, 30 Min. 50% 87% b) A in 100 ccm Äther, P unverdünnt, 30 Min. Rückfluß. 100% ¹⁵⁾	schmale Stäbchen, Schmp. 47° (Äther)	C ₁₅ H ₃₆ N ₂ O ₁₀ P ₂ S ₂ (530.5)	Ber. 33.96 Gef. 33.95	6.79 6.63	5.28 5.35	11.70 11.91	12.08 12.04
.4-C ₄ H ₈	C ₂ H ₅	A in 100 ccm Methanol, P unverdünnt, 30 Min. 50% 86%	feine Nadeln, Schmp. 37.5° (Äther/Petroläther)	C ₁₆ H ₃₈ N ₂ O ₁₀ P ₂ S ₂ (544.5)	Ber. Gef.		5.19 5.23		11.76 11.59
.3-C ₃ H ₆	C ₆ H ₅	A in 60 ccm Methanol, P unverdünnt, 30 Min. Rückfluß. 71%	große Tafeln, Schmp. 70.5° (Methanol)	C ₃₉ H ₃₆ N ₂ O ₁₀ P ₂ S ₂ (818.6)	Ber. Gef.		3.44 3.31		7.86 8.14
.4-C ₄ H ₈	C ₆ H ₅	A in 60 ccm Methanol, P unverdünnt, 1 Stde. Rückfluß. 94%	silbrige Blättchen, Schmp. 127.5° (Methanol)	C ₄₀ H ₃₈ N ₂ O ₁₀ P ₂ S ₂ (832.8)	Ber. Gef.		3.38 3.33		7.73 8.10
γ-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	A in 60 ccm CH ₂ Cl ₂ , P unverdünnt, 30 Min. Rückfluß. 90% ¹⁵⁾	große Rechtecke, Schmp. 84° (Äthanol/Petroläther)	C ₁₉ H ₃₄ N ₂ O ₁₀ P ₂ S ₂ (564.6)	Ber. Gef.		4.97 4.98		11.35 11.49
-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	A in 30 ccm Äthanol, P unverdünnt, 1 Stde. Rückfluß. 58% ¹⁵⁾	breite Nadeln, Schmp. 104.5° (Äthanol/Petroläther)	C ₁₈ H ₃₄ N ₂ O ₁₀ P ₂ S ₂ (564.6)	Ber. Gef.		4.97 4.85		11.35 11.47
.7-C ₁₀ H ₆	C ₂ H ₅	A in 30 ccm CH ₂ Cl ₂ , P unverdünnt, 30 Min. Rückfluß. 64% ¹⁵⁾	rechteckige Kristalle, Schmp. 66.5° (Äthanol/Petroläther)	C ₂₂ H ₃₆ N ₂ O ₁₀ P ₂ S ₂ (614.6)	Ber. Gef.		4.56 4.35		10.42 10.64
γ-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	A in 10 ccm Äthanol, P unverdünnt, 1 Stde. Rückfluß. 80% ¹⁵⁾	kurze Stäbchen, Schmp. 104° (Äthanol)	C ₄₂ H ₃₄ N ₂ O ₁₀ P ₂ S ₂ (852.8)	Ber. Gef.		3.29 3.47		7.52 7.37
-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	A in 10 ccm CH ₂ Cl ₂ , P unverdünnt (großer Überschuß), 2 Stdn. Rückfluß	seidige Nadeln, Schmp. 132° (Äthanol)	C ₄₂ H ₃₄ N ₂ O ₁₀ P ₂ S ₂ (852.8)	Ber. Gef.		3.29 3.30		7.52 7.57
.7-C ₁₀ H ₆	C ₆ H ₅	A in 10 ccm Äthanol, P unverdünnt, 2 Stdn. Rückfluß. 55%	pulvrige Kristalle, Schmp. 90.5° (Äthanol/Petroläther)	C ₄₆ H ₃₆ N ₂ O ₁₀ P ₂ S ₂ (902.8)	Ber. Gef.		3.13 3.02		7.10 6.94

Tab. 5. Alkylen- bzw. Arylen-bis-[trithiophosphorsäure-triester-sulfonimide], $(R'S)_3P=N-SO_2 \rightarrow R-SO_2 \rightarrow R-N=P(SR')_3$

R	R'	Darst.-Methode Ausbeute	Charakteristik	Analyse	C	H	N	P	S
1.3-C ₃ H ₆	C ₂ H ₅	A in 60 ccm Methanol, P unverdünnt, 30 Min. Rückfluß. 63 %	schmale Stäbchen, Schmp. 40–41° (Äthanol)	Ber. Gef.			4.47 4.50		40.89 40.91
1.4-C ₄ H ₈	C ₆ H ₅	A in 10 ccm Methanol, P unverdünnt, 4 Stdn. Rückfluß. 81 %	Kristallpulver, Schmp. 163–164° (Äthanol)	Ber. Gef.			3.00 2.76		27.58 27.50
<i>m</i> -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	A in 30 ccm CH ₂ Cl ₂ , P unverdünnt, 30 Min. Rückfluß. 98 % ¹⁵⁾	kurze Stäbchen, Schmp. 73.5° (Äther)	Ber. Gef.			4.23 4.26		38.73 38.76
<i>p</i> -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	A in 60 ccm CH ₂ Cl ₂ , P unverdünnt, 1 Stde. Rückfluß. 85 % ¹⁵⁾	silbrige Blättchen, Schmp. 79.5° (Äthanol)	Ber. Gef.	32.73 33.08	5.14 4.88	4.23 4.25	9.39 9.51	38.73 38.79
2.7-C ₁₀ H ₆	C ₂ H ₅	A in 60 ccm CH ₂ Cl ₂ , P unverdünnt, 90 Min. Rückfluß. 90 % ¹⁵⁾	glänzende Blättchen, Schmp. 80.5° (Äthanol)	Ber. Gef.			3.93 3.72		36.06 36.22
<i>m</i> -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	A in 10 ccm Methanol, P unverdünnt, 5 Stdn. Rückfluß. 78 % ¹⁵⁾	Nadeln, Schmp. 134.5° (Äthanol)	Ber. Gef.			2.95 3.11		26.98 27.03