

# HEINZ GÜNTER VIEHE und PAUL VALANGE

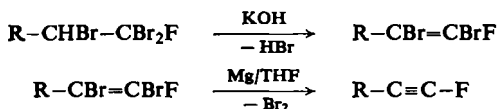
## Kondensationsreaktionen mit Haloformcarbanionen in flüssigem Ammoniak, I

Union Carbide European Research Associates s. a., Brüssel

(Eingegangen am 23. Juli 1962)

Aus den Haloformen entstehen in flüssigem Ammoniak mit Amidn über Haloformcarbanionen die Dihalocarbene und daraus mit Ammoniak Ammoniumcyanid. Chloroform- und Bromoformcarbanionen lassen sich leicht in zumeist hoher Ausbeute durch die präparativ interessanten Kondensationsreaktionen mit Carbonylverbindungen oder Michael-artig mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäurederivaten abfangen. Demgegenüber ist die Stabilität fluorierter Haloformcarbanionen offenbar so gering, daß diese Abfangreaktion nicht mehr präparativ gelingt.

Entsprechend unserer Synthese des Monofluoracetylen<sup>1)</sup> kommen als Ausgangsmaterial für seine noch unbekannten Substitutionsderivate solche Polyhalogenäthane und  $\omega$ -Fluorpolyhalogenäthane in Betracht, die leicht in dehalogenierbare Äthylene übergeführt werden können, z. B.:



Da Fluorierungen im allgemeinen unter wenig schonenden Bedingungen verlaufen, liegt es nahe, diese Stufe mit schon fluorierten, zur späteren Verknüpfung geeigneten  $\text{C}_1$ - oder  $\text{C}_2$ -Verbindungen durchzuführen. Als reaktionsfähige  $\text{C}_1$ -Verbindungen bieten sich fluorierte Haloforme an, deren Kondensationsverhalten zusammen mit dem der höheren Haloforme gegenüber Carbonylverbindungen und aktivierten Doppelbindungen in dieser Mitteilung beschrieben wird.

Haloformcarbanionen haben in letzter Zeit als formulierte Zwischenprodukte bei der Synthese von Dihalogencarbennen besonderes Interesse gefunden<sup>2)</sup>. Letztere entstehen offenbar nach zwei verschiedenen Mechanismen aus Haloformverbindungen durch die Einwirkung von Basen<sup>3)</sup>. Entweder entsteht durch Protonabspaltung ein verhältnismäßig stabiles Haloformcarbanion, das dann langsam unter Halogenanionabspaltung zerfällt, oder die Carbenbildung erfolgt in einem Schritt zusammen mit der Protonenabstraktion. Die Gegenüberstellung der Kinetik beim

<sup>1)</sup> H. G. VIEHE und E. FRANCHIMONT, Chem. Ber. **95**, 319 [1962].

<sup>2)</sup> W. V. E. DOERING und W. A. HENDERSON, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5274 [1958]; R. C. WOODWORTH und P. S. SKELL, ebenda **79**, 2542 [1957]; Übersicht: S. LEITICH, Österr. Chemiker-Ztg. **61**, 164 [1960]; W. KIRMSE, Angew. Chem. **73**, 161 [1961]. Vgl. auch: H. HOBERG, Liebigs Ann. Chem. **656**, 1 und 15 [1962].

<sup>3)</sup> Übersicht: J. HINE, Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie, S. 130, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

Deuteriumaustausch<sup>4,5)</sup> und bei der Hydrolyse von Haloformverbindungen<sup>6)</sup> gab eine schöne Voraussagemöglichkeit für die von uns geplanten Kondensationsversuche. Danach werden nichtfluorierte Haloformcarbanionen leicht gebildet und stabiler sein als fluorierte. Difluormonohalomethane liefern mit Basen direkt das Difluorcarben mit der Anionbildung als geschwindigkeitsbestimmendem Reaktionsschritt. Monofluorhaloformverbindungen nehmen eine Zwischenstellung ein mit stark verringerter Anionstabilität. Somit war für uns zu untersuchen, wieweit sich die mehr oder weniger stabilen Carbanionen vor dem Zerfall zum Carben abfangen lassen. Es wurden Reaktionsbedingungen gewählt, die eine schnelle Anionbildung und eine sich direkt anschließende Abfangreaktion ermöglichten. Flüssiges Ammoniak als gutes Lösungsmittel und stark polarisierendes Reaktionsmedium mit Amidinen als Protonenacceptoren wurden dazu ausgesucht, unter Berücksichtigung früherer Untersuchungen von Chloroform- und Bromoformkondensationsreaktionen, die in organischen Lösungsmitteln durchgeführt worden waren und entsprechend unter den ungünstigen Löslichkeitsverhältnissen von anorganischen Basen in organischen Lösungsmitteln gelitten hatten. Außerdem schien die Gegenüberstellung mit dem Befund interessant, daß Trichlormethylanion nicht als Zwischenstufe der Dichlorcarbonylsynthese aus Bromtrichlormethan und Alkylolithium nachgewiesen werden konnte<sup>7)</sup>. Möglicherweise sind dort Komplexe zwischen Polyhalogen-Gruppen und Alkylolithium dafür verantwortlich<sup>8)</sup>.

Schon 1881 fand C. WILLGERODT die Kondensationsfähigkeit von Chloroform mit Aceton<sup>9)</sup>, die auch später ausgenutzt wurde<sup>10)</sup>. Aber noch 1939 wurde in einer Übersicht festgestellt<sup>11)</sup>, daß Acetonchloroform nirgendwo in mehr als etwa 10-proz. Ausbeute erhalten werden konnte trotz eines gewissen pharmazeutischen Interesses an dieser Substanz<sup>12)</sup>. Immerhin war übersehen worden, daß mit Natriumamid in organischen Lösungsmitteln viel höhere Ausbeuten erzielt werden konnten<sup>13)</sup>. Allerdings wurde die letztere Methode später durch die seitdem verwendete ersetzt, deren Vorteil in der Anwendung von Methylal als Lösungsmittel besteht<sup>14)</sup>. Danach können bei Einsatz äquimolarer Mengen Chloroform und Aceton nach 2stdg. Reaktionszeit Ausbeuten von 50–60% d. Th. erhalten werden. Auch andere Carbonylverbindungen lassen sich danach mit Chloroform kondensieren, aber meist in viel geringerer Ausbeute. Jedenfalls zeigen die Bemühungen, diese „Methylalmethode“ zu verbessern<sup>15)</sup>,

4) J. HINE, R. C. PEEK JR. und B. D. OAKES, J. Amer. chem. Soc. **76**, 827 [1954].

5) J. HINE, N. W. BURSKE, M. HINE und P. B. LANGFORD, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1406 [1957].

6) J. HINE und S. J. EHRENSON, J. Amer. chem. Soc. **80**, 824 [1958].

7) W. T. MILLER JR. und CHUNG SUL YOUNG KIM, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5008 [1959].

8) Vgl. analog: R. BINAGHI, Gazz. chim. ital. **51**, 330 [1922]; G. WITTIG und F. BICKELHAUPT, Chem. Ber. **91**, 865, 873 [1958].

9) C. WILLGERODT, Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 2451 [1881].

10) J. JOCICS, J. russ. chem. Ges. **29**, 104 [1897], zit. nach **68 I**, 1013 [1897].

11) A. G. FISHBURN und H. B. WATSON, J. Amer. Pharmac. Assoc. **28**, 491 [1939], C. A. **33**, 2983 [1939].

12) Vgl. J. W. HOWARD, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1068 [1928].

13) J. SCHWYZER, „Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte“, S. 150, J. Springer Verlag, Berlin 1931; CHEMISCHE FABRIKEN DR. JOACHIM WIERNIK & Co. A. G. (Erf.: G. HEILNER), Dtsch. Reichs-Pat. 515 539 [1931], C. 1931 I, 2394.

14) CH. WEIZMANN, E. BERGMANN und M. SULZBACHER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1189 [1948]; R. STROH, Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl) Bd. 5/3, S. 981, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1962.

15) R. LOMBARD und R. BOESCH, Bull. Soc. chim. France **1953**, 733; R. BOESCH, ebenda **1953**, 1050; E. KASPAR und R. WIECHERT, Chem. Ber. **91**, 2664 [1958].

daß sie nicht immer befriedigt. So wurde kürzlich beim Studium der interessanten Umwandlungsmöglichkeiten der Trichlormethylcarbinole für deren Darstellung die Verwendung der Carbonylverbindung als Lösungsmittel anstelle von Methylal für vorteilhaft befunden<sup>16)</sup>. Interessant ist hier vielleicht auch die Bildung von Hexachlorisopropylalkohol aus Chloral in Gegenwart von Kaliumcarbonat, wahrscheinlich über intermediäre Chloroformcarbanionen<sup>17)</sup>. Auf die nahe Verwandtschaft zum DDT sei nur kurz hingewiesen.

Den angeführten Untersuchungen<sup>3)</sup> zufolge ist das Chloroformcarbanion verhältnismäßig stabil. Andererseits ist die Umwandlung des Chloroforms mit Amiden in flüssigem Ammoniak zu Cyanidion seit langem bekannt<sup>18)</sup>. Unsere Kondensationsreaktionen des aus Chloroform und Amiden in flüssigem Ammoniak zunächst entstehenden Chloroformcarbanions mit Aceton sind in der Tab. dargestellt und geben eine Vorstellung von den Stabilitätsverhältnissen und Reaktionsgeschwindigkeiten. Läßt man möglichst schnell äquimolare Mengen Chloroform und Aceton zu einem Moläquivalent Natriumamid in flüssigem Ammoniak bei  $-80^{\circ}$  so zufließen, daß die Reaktion nicht zu stürmisch wird (wie sie durch beginnenden Ammoniakrückfluß anzeigt) und zersetzt nach insgesamt etwa 4 Min. mit festem Ammoniumchlorid, so erhält man nach üblichem Aufarbeiten eine reproduzierbare Ausbeute an Carbinol von 86% d. Th. Auch Lithium- und Kaliumamid liefern etwa 80% Ausb., Calciumamid rund 60%. Die gleiche Reaktion mit Natriumamid ohne Kühlung unter Ammoniakrückfluß liefert nur 63% d. Th. Vereintigt man zuerst das Chloroform mit dem Natriumamid bei  $-80^{\circ}$  und wartet 6 Min. bis zur Zugabe des Acetons, so werden noch etwa 75% und nach 15 Min. selbst noch 35% Ausb. an Acetonchloroform erhalten. Eine Erklärungsmöglichkeit findet sich in der nachstehenden Mitteilung. Von den anderen in der Tab. aufgeführten Beispielen ist außer der verhältnismäßig guten Ausbeute noch deren Verbesserung bemerkenswert, wenn Chloroform im Überschuß verwendet wird und wenn zuerst das Chloroformcarbanion gebildet wird, ehe man zum Beispiel Cyclohexanon zusetzt. Offenbar wird so die Selbstkondensation der Carbonylverbindungen herabgesetzt. Die Kondensationen mit Acrylnitril und Acrylester zeigen die Anlagerung vom Typ der Michael-Reaktion.

Wie sich am Acetonbromoform zeigt, sind mit Bromoform die Haloformkondensationen grundsätzlich möglich, aber wegen der reaktionsfähigeren Bromatome durch geringe Ausbeuten gekennzeichnet.

Daß sich Chloroform unter den beschriebenen Bedingungen auch mit Aldehyden umsetzen läßt, beweist die Kondensation mit Benzaldehyd. Naturgemäß sind aber Aldehyde in flüssigem Ammoniak wegen der anderweitigen Kondensationsmöglichkeiten nur schlechte Reaktionspartner und lieferten komplexe Reaktionsgemische, deren IR-Spektren Nitril- und Carbonylbanden aufweisen.

Leider ließen sich auch weder Monofluordibrommethan noch Monofluordichlormethan unter den gegebenen Bedingungen zu brauchbaren Produkten kondensieren. Damit finden auch hier die Stabilitätsvoraussagen über deren Carbanionen eine präparative Bestätigung.

Weitere Ergebnisse sind in der nachstehenden Mitteilung beschrieben.

<sup>16)</sup> D. C. KUNDIGER, E. A. IKENBERRY, E. B. W. OVIST, J. G. PETERSON und C. R. DICK, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2953 [1960].

<sup>17)</sup> O. NEUNHOEFFER und A. SPANGE, Liebigs Ann. Chem. **632**, 22 [1960].

<sup>18)</sup> Z. B. F. B. DAINS und R. Q. BREWSTER, J. Amer. chem. Soc. **42**, 1573 [1920].

Kondensationsreaktionen mit Haloformcarbanionen in flüssigem Ammoniak.




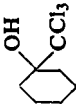
Reaktionsfolgen: A Haloform und Reaktionspartner wurden zusammen zum Amid gegeben (Zeit I = 0).

B Der Reaktionspartner wurde zuerst zum Amid gegeben und dann folgte das Chloroform.

C Das Haloform wurde zuerst zum Amid gegeben, darauf folgte der Reaktionspartner.

Zeit I: Zeitspanne zwischen Additionsbeginn der ersten und zweiten Reaktionskomponente (Haloform und Partner).

Zeit II: Zeitspanne zwischen Ende der letzten Zugabe und Zersetzung.

Metall- amid	Äquivalente CHCl <sub>3</sub>	Reaktionspartner	Endprodukte	Schmp. °C	Reaktions- folge	Zeit I (Min.)	Zeit II (Min.)	°C	Direkt- Ausb. %
1 Na	1	1 H <sub>3</sub> C·CO·CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)·CCl <sub>3</sub>	97	A	0	4	-80	86
1 Na	1	1 H <sub>3</sub> C·CO·CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)·CCl <sub>3</sub>	97	A	0	4	-35	63
1 Na	1	1 H <sub>3</sub> C·CO·CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)·CCl <sub>3</sub>	97	B	3	3	-80	75
1 Na	1	1 H <sub>3</sub> C·CO·CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)·CCl <sub>3</sub>	97	C	15	2	-80	35
1 Na	1	1 H <sub>3</sub> C·CO·CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)·CCl <sub>3</sub>	97	A	0	60	-80	41
1 Li	1	1 H <sub>3</sub> C·CO·CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)·CCl <sub>3</sub>	97	A	0	3	-80	83
1 K	1	1 H <sub>3</sub> C·CO·CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)·CCl <sub>3</sub>	97	A	0	2	-80	79
1 Ca	1	1 H <sub>3</sub> C·CO·CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)·CCl <sub>3</sub>	97	A	0	2	-80	61
1,2 Na	4			35	A	0	2	-80	93
1 Na	2	"	"	35	A	0	2	-80	88.5
1 Na	1	"	"	35	A	0	2	-80	81.5
1 Na	3			65	C	0.5	2	-80	74
1 Na	1	"	"	—	A	0	3	-80	21
1,2 Na	4	"	"	—	C	0.5	2	-80	65
1 Na	1	1 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CHO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH(OH)·CCl <sub>3</sub>	37	A	0	4	-80	32
1 Na	2	1 H <sub>2</sub> C·CH·CN	Cl <sub>3</sub> C·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CN	41	A	0	2	-80	45
1 Li	2	1 H <sub>2</sub> C·CH·CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl <sub>3</sub> C·CH <sub>2</sub> ·CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	—	A	0	4	-80	18
1 Na	1 CHBr <sub>3</sub>	5 H <sub>3</sub> C·CO·CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)·CBr <sub>3</sub>	169	A	0	2	-80	33

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprogramms durchgeführt, welches durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. Herrn Direktor Dr. R. H. GILLETTE sind wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. F. BOHLMANN danken wir für die Durchsicht des Manuskriptes.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE \*)

(Mitbearbeitet von EDGARD FRANCHIMONT)

**Allgemeine Vorschrift für die Kondensation mit Haloformen:** Man arbeitet im 500-ccm-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rührer, Kohlensäurekühler und Zulauftrichter. In etwa 300 ccm flüssigem Ammoniak wird aus der angegebenen Menge Alkali- oder Erdalkalimetall zunächst das Amid dargestellt und darauf geachtet, daß kein freies Metall mehr vorhanden ist, wenn das Haloform zugegeben wird. Für die Reaktion bei  $-80^{\circ}$  wird durch ein Bad aus Aceton und fester Kohlensäure von außen gekühlt. Nach der Umsetzung wird durch Zugabe von 1.1 Äquivv. (bez. auf das Amid) getrocknetem Ammoniumchlorid durch einen weithalsigen Pulvertrichter zersetzt. Die Aufarbeitung geschieht durch Verdampfen des Ammoniaks und Auswaschen des Salzurückstandes mit Äther, der anschließend über eine Kolonne abdestilliert wird. Der Ätherrückstand wird entweder umkristallisiert oder destilliert.

Versuchsvariationen bringt die Tab.

**1.1.1-Trichlor-2-methyl-propanol-(2) (Acetonchloroform):** Der allgemeinen Vorschrift folgend, wird zu dem Amid aus 2.3 g Natrium (0.1 Mol) bei  $-80^{\circ}$  unter Rühren in etwa 1 Min. eine Lösung von 11.95 g Chloroform (0.1 Mol) und 5.8 g Aceton (0.1 Mol) in 25 ccm absol. Äther gegeben. Nach 3 Min. wird zersetzt und aufgearbeitet. Der Ätherrückstand wird in 50 ccm Wasser gegeben und kristallisiert farblos aus: 18.25 g lufttrockene Kristalle, deren Wassergehalt durch azeotrope Destillation mit Benzol bestimmt wurde zu 16.4%, entspr. einer Ausb. von 15.25 g ( $\sim 86\%$  d. Th.), Schmp.  $97^{\circ}$ , Lit.-Schmp.  $96.2^{\circ}$  <sup>11)</sup>.

**1-Trichlormethyl-cyclopentanol-(1):** Der allgemeinen Vorschrift folgend, wird in etwa  $1\frac{1}{2}$  Min. zu dem Amid aus 2.76 g Natrium (0.12 Mol) bei  $-80^{\circ}$  unter Rühren eine Lösung von 8.4 g Cyclopentanon (0.1 Mol) in 47.8 g Chloroform (0.4 Mol) gegeben. Nach weiteren 30 Sek. wird zersetzt und aufgearbeitet. Der Ätherrückstand wird destilliert: Sdp.<sub>22</sub>  $116^{\circ}$  <sup>19)</sup>; das Destillat kristallisiert spontan, Schmp.  $35^{\circ}$  (aus Petroläther ( $40-60^{\circ}$ )), Ausb. 18.8 g ( $\sim 93\%$  d. Th.).

$C_6H_9Cl_3O$  (203.5) Ber. C 28.24 H 2.21 Gef. C 28.17 H 2.22

**1-Trichlormethyl-cyclohexanol-(1):** Der allgemeinen Vorschrift folgend, werden zu dem Amid aus 2.3 g Natrium (0.1 Mol) in 30 Sek. bei  $-80^{\circ}$  35.85 g Chloroform (0.3 Mol) gegeben und im gleichen Augenblick anschließend 9.8 g Cyclohexanon (0.1 Mol) während 30 Sek. Nach einer weiteren Min. wird zersetzt und aufgearbeitet. Der Ätherrückstand wird destilliert: Sdp.<sub>2</sub>  $88-92^{\circ}$ , Schmp.  $65^{\circ}$  <sup>20)</sup> (aus Petroläther ( $40-60^{\circ}$ )), Ausb. 16.0 g ( $\sim 74\%$  d. Th.).

$C_7H_{11}Cl_3O$  (217.5) Ber. C 38.65 H 5.09 Gef. C 38.76 H 4.60

**$\beta$ -Trichlormethyl-propionitril:** Der allgemeinen Vorschrift folgend, gibt man bei  $-80^{\circ}$  zu dem Amid aus 2.3 g Natrium (0.1 Mol) während etwa 1 Min. eine Lösung von 5.3 g Acryl-

\*) Für die Ausführung der Analysen danken wir Fräulein D. GRAF, Herrn F. GOES und Herrn H. HOUQUET. Die Schmp. unterhalb von  $50^{\circ}$  wurden in einer Kapillare, die sonstigen, wenn nicht anders angegeben, auf der Kofler-Bank bestimmt.

<sup>19)</sup> Diese Substanz ist bisher nur als Öl erhalten worden in 3 bis 18-proz. Ausb.: C. E. GARLAND und W. A. WELSH, J. Amer. chem. Soc. 53, 2414 [1931]; V. S. ABRAMOV und V. K. KHAIRULLIN, Trudy Kazan Khim. Tekhnol. Inst. im S. M. KIROVA 23, 65 [1957], C. A. 52, 8938 [1958].

<sup>20)</sup> Literaturangabe  $50-52^{\circ}$ , vgl. l. c. <sup>14)</sup>.

nitril (0.1 Mol) in 23.8 g *Chloroform* (0.2 Mol) und läßt noch 1 Min. reagieren, bevor man zersetzt und aufarbeitet. Der Ätherrückstand wird destilliert: Sdp.<sub>12</sub> 92–94°, Schmp. 41°<sup>21)</sup>, Ausb. 7.7 g ~45% d. Th.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>N (172.5) Ber. C 35.90 H 4.28 Gef. C 35.79 H 4.51

*β-Trichlormethyl-propionsäure-methylester*: Der allgemeinen Vorschrift folgend, wird bei –80° während 2 Min. zu dem *Amid aus 0.7 g Lithium* (0.1 Mol) eine Lösung von 8.6 g *Acrylsäure-methylester* (0.1 Mol) und 23.8 g *Chloroform* (0.2 Mol) in 25 ccm absol. Äther gegeben und nach weiteren 2 Min. zersetzt und aufgearbeitet. Der Ätherrückstand wird destilliert: Sdp.<sub>10</sub> 82–90°<sup>22)</sup>, Ausb. 3.6 g (~18% d. Th.).

*1.1.1-Tribrom-2-methyl-propanol-(2) (Acetonbromoform)*: Der allgemeinen Vorschrift folgend, wird bei –80° während 1 Min. zu dem *Amid aus 2.3 g Natrium* (0.1 Mol) eine Lösung von 25.3 g *Bromoform* (0.1 Mol) in 29 g *Aceton* (0.5 Mol) gegeben und nach 1 Min. zersetzt. Überschüss. Bromoform wird i. Vak. abdestilliert (bis zu 55° Badtemperatur bei 10 Torr). Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und kristallisiert: Rohausb. 11.1 g, Schmp. 169° (aus Äther), Lit.<sup>14)</sup>: 168–170°, Ausb. 10.3 g (~33% d. Th.).

*Trichlormethyl-phenyl-carbinol*: Der allgemeinen Vorschrift folgend, wird bei –80° während 4 Min. zu dem *Amid aus 2.3 g Natrium* (0.1 Mol) eine Lösung aus 10.6 g *Benzaldehyd* (0.1 Mol) und 11.9 g *Chloroform* (0.1 Mol) in 25 ccm absol. Äther gegeben. Danach wird direkt zersetzt und der Ätherrückstand destilliert: Sdp.<sub>1</sub> 104–108°, Schmp. 37° (aus Petroläther (40 bis 60°)), übereinstimmend mit der Lit.<sup>23)</sup>, Ausb. 7.28 g (~32% d. Th.).

<sup>21)</sup> H. A. BRUSON, W. NIEDERHAUSER, T. RIENER und W. F. HESTER, J. Amer. chem. Soc. 67, 601 [1945]; RESINOUS PRODUCTS & CHEMICAL CO. (W. NIEDERHAUSER und H. A. BRUSON) Amer.-Pat. 2379097 (26. Juni 1945), C. A. 39, 46189 [1945].

<sup>22)</sup> UNITED STATES RUBBER CO. (E. C. LADD und H. SARGENT) Amer.-Pat. 2515306 (4. Juli 1950); C. A. 44, 9979<sup>d</sup> [1950]. E. J. DU PONT DE NEMOURS & CO. (M. M. BRUBAKER), Amer.-Pat. 2680763 (8. Juni 1954), C. A. 49, 6991<sup>i</sup> [1955].

<sup>23)</sup> G. HESSE, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) Bd. 4/2, S. 118, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955.