

Donor/Akzeptor-substituierte aromatische Systeme, IV¹⁾

4,5,6-Trihalogen-1,2,3-triazine

Rudolf Gompper* und Karl Schönafiger²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 16. August 1978

Tetrachlor- und Tetrabromcyclopropen reagieren mit Trimethylsilylazid zu 4,5,6-Trichlor- (2) bzw. 4,5,6-Tribromo-1,2,3-triazin (5). Die Trihalotriazine werden von Nucleophilen zuerst in 4-, dann in 6-Position angegriffen. Der Austausch aller Chloratome gelingt mit Na-Methanolat und Na-Ethanethiolat. – 1,2-Dichlor-3,3-difluor-1-cyclopropen (6) setzt sich mit Diisopropylamin zu 1-Chlor-2-diisopropylamino-3,3-difluor-1-cyclopropen (7) um.

Donor/Acceptor-substituted Aromatic Systems, IV¹⁾

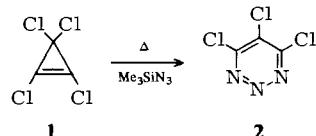
4,5,6-Trihalo-1,2,3-triazines

Tetrachloro- and tetrabromcyclopropene react with trimethylsilyl azide to give 4,5,6-trichloro- (2) and 4,5,6-tribromo-1,2,3-triazine (5), respectively. Trihalotriazines are substituted by nucleophiles first at 4- then at 6-position. All chlorine atoms are substituted with sodium methanolate and sodium ethanethiolate. – The reaction of 1,2-dichloro-3,3-difluoro-1-cyclopropene (6) with diisopropylamine yields 1-chloro-2-diisopropylamino-3,3-difluoro-1-cyclopropene (7).

Wie aus der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ zu ersehen, ist die Synthese von 1,2,3-Triazinen, die in 4- und 6-Position Donorreste und in 5-Stellung einen Akzeptorrest tragen, ausgehend von Cyclopropenylium-aziden nicht zu erreichen. Umsetzungen von 4,5,6-Trihalogen-1,2,3-triazinen mit geeigneten Nucleophilen sollten aber das gewünschte Substituentenmuster zugänglich machen. 4,5,6-Trihalogen-1,2,3-triazine mußten, da bisher unbekannt, allerdings zuerst synthetisiert werden.

Die Umsetzungen von Tetrachlorcyclopropen (1) und Trichlorcyclopropenylium-tetrachloroaluminat mit Natriumazid in Acetonitril oder Dimethylformamid führten sofort zu einer kräftigen Gasentwicklung. Aus den dunkel gefärbten Reaktionsmischungen ließ sich kein definiertes Produkt abtrennen.

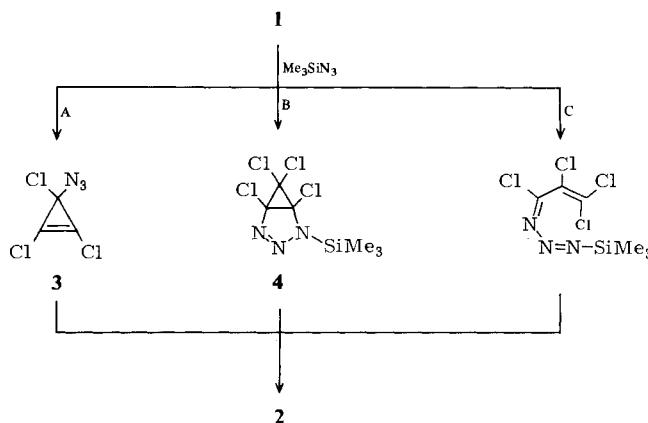
Aus 1 und Diazomethan erhält man Trichlorpyridazin³⁾; der analoge Versuch, aus 1 und Stickstoffwasserstoffsäure zum Trichlortriazin 2 zu gelangen, scheiterte. Zum Erfolg führte jedoch die Verwendung von Trimethylsilylazid⁴⁾.



Variation der Lösungsmittel zeigte, daß eine Reaktion in polaren Solvenzien wie Dimethylformamid oder Acetonitril bereits bei Raumtemperatur stattfindet, jedoch kein **2** liefert. In unpolaren Lösungsmitteln (Hexan, Cyclohexan, Toluol und Benzol) entstand **2** in geringen Ausbeuten. Das beste Ergebnis (40 %) wurde durch Erhitzen der beiden Reaktanten ohne Lösungsmittel auf 80–90°C erzielt. Auch die Verwendung von Tributylstannylazid⁵⁾ ist möglich; die Ausbeuten von **2** sind dabei allerdings schlechter.

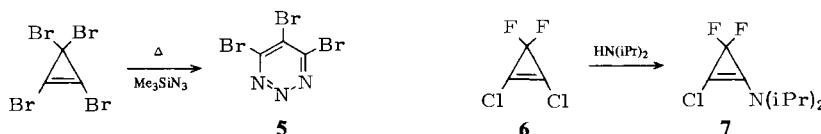
Für die Bildung von **2** sind drei Mechanismen zu erwägen. Der Weg A mit **3** als Zwischenprodukt entspricht dem früher¹⁾ besprochenen Mechanismus. Der Weg B führt in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition über den Bicyclus **4**.

Einen diesem Weg entsprechenden Mechanismus schlägt Cohen³⁾ für die Bildung des Trichlorpyridazins vor. Aufgrund unserer experimentellen Ergebnisse läßt sich keiner der beiden Wege ausschließen, wenngleich das Mißlingen der Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen mit Natriumazid, die gemäß Weg A ebenfalls zum Ziele führen sollte, den Weg B wahrscheinlicher macht. Die Isolierung von bicyclischen Cycloaddukten aus Tetrachlorcyclopropen und Diazoalkanen⁶⁾ stellt eine starke Stütze für B dar. Als Argument für den Weg C kann das Verhalten von Aminocyclopropen⁷⁾ und Cyclopropen-Fp-Komplexen⁸⁾ gegenüber Elektrophilen gewertet werden.



Mit dem 4,5,6-Trichlor-1,2,3-triazin (**2**) liegt nun das dritte und letzte der isomeren Trichlortriazine vor.

In derselben Weise wie **2** ist das 4,5,6-Tribrom-1,2,3-triazin (**5**) aus Tetrabromcyclopropen⁹⁾ und Trimethylsilylazid zugänglich.



Die gelungene Synthese der Trihalogentriazine weckte die Hoffnung, daß auch andere 3,3-Dihalogen-1-cyclopropene mit Trimethylsilylazid entsprechende 1,2,3-Triazine liefern könnten.

Beim Erhitzen von 2-Aryl-1,3,3-trichlor-1-cyclopropen¹⁰⁾ und 3,3-Dichlor-1,2-diphenyl-1-cyclopropen¹¹⁾ mit Trimethylsilylazid trat jedoch Gasentwicklung auf. Kristalline Anteile waren nach Abkühlen der dunklen Reaktionsmischungen nicht zu entdecken. Dünnschichtchromatographisch (Laufmittel Benzol und Ether) war in allen drei Fällen eine Vielzahl von Produkten zu beobachten.

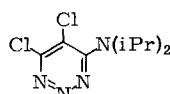
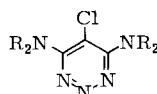
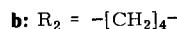
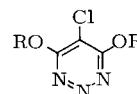
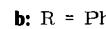
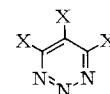
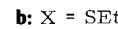
Das Cyclopropen **6**¹²⁾ ließ sich selbst bei seinem Siedepunkt nicht mit Trimethylsilylazid umsetzen. Aus **6** und Diisopropylamin ist aber das cyclische Enamin **7** zu erhalten.

Auch die Umsetzung von **7** mit Trimethylsilylazid führte nur zu einem nicht austrennbaren, dunkel gefärbten Reaktionsgemisch.

Reaktionen der 4,5,6-Trihalogen-1,2,3-triazine mit Nucleophilen

Die Reaktivität der einzelnen Zentren der 4,5,6-Trihalogen-1,2,3-triazine gegenüber Nucleophilen sollte ähnlich wie bei denen des bekannten 3,5,6-Trichlor-1,2,4-triazins¹³⁾ bestimmt werden von der relativen Stabilität der intermediären σ -Komplexe. Demnach ist Reaktion bevorzugt in 4(6)-Position zu erwarten. Das Experiment bestätigt diese Erwartung.

Die Umsetzung von **2** mit Diisopropylamin führt zum 4,5-Dichlor-6-diisopropylamino-1,2,3-triazin (**8**). Die sterisch weniger behinderten Amine Dimethylamin und Pyrrolidin liefern ebenso wie Methanolat und Phenolat die 4,6-disubstituierten Derivate **9a, b** und **10a, b**. Durch Erhitzen von **2** mit Natrium-methanolat oder Natrium-ethanthiolat lassen sich auch die trisubstituierten 1,2,3-Triazine **11a, b** herstellen.

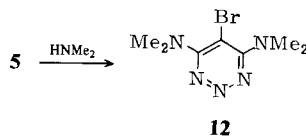
**8****9a:** R = Me**b:** R₂ = -(CH₂)₄-**10a:** R = Me**b:** R = Ph**11a:** X = OMe**b:** X = SEt

Die Ausbeuten bei diesen Umsetzungen sind fast immer nahezu quantitativ. Nur die Verbindung **8** wurde in etwa 40 % Ausbeute als gelbes, zähes Öl erhalten, das auch nach mehrfachem Chromatographieren keine korrekte Elementaranalyse lieferte. Ebenfalls nicht analysenrein konnte das Triazin **10a** erhalten werden, da es stets mit dem Trimethoxytriazin **11a** verunreinigt ist und von dieser Verbindung nicht vollständig abzutrennen war.

Die Triazine **9** und **10** besitzen im Hinblick auf die Synthese donor/akzeptor-stabilisierter Azete das erforderliche Substituentenmuster der Donorreste. Um noch einen Akzeptorrest in die 5-Position einzuführen, wurde die Umsetzung mit Natriumcyanid versucht, allerdings sowohl in Dimethylformamid als auch in Dimethylsulfoxid ohne Erfolg. Auch der Versuch, durch Verwendung von Kupfercyanid in Dimethylformamid oder Ether¹⁴⁾ zu 1,2,3-Triazin-5-carbonitrilen zu gelangen, scheiterte. Die Ausgangsverbindungen wurden unverändert zurück erhalten.

Eine weitere Möglichkeit, in die 5-Position einen Akzeptor einzubauen, bestand in der Umsetzung von **9a** mit Natrium-methanthiolat und nachfolgender Oxidation des gebildeten Sulfids zu einem Sulfon. Doch selbst mit Thiolat gelang der Austausch des Chloratoms in **9a** nicht.

Auch die Reaktivität des 5-Brom-1,2,3-triazinderivats **12**, das aus Tribromtriazin und Dimethylamin erhältlich ist, reicht für Umsetzungen mit Natriumcyanid, Kupfercyanid und Thiolaten nicht aus.



Versuche zur Reduktion der 4,5,6-Trihalogen-1,2,3-triazine

Mit der Synthese der 4,5,6-Trihalogen-1,2,3-triazine eröffnete sich die Aussicht, den Grundkörper, das 1,2,3-Triazin, durch Reduktion in die Hand zu bekommen.

Als ein besonders mildes Reduktionsmittel bot sich Tributylzinnhydrid¹⁵⁾ an. Nach eintägigem Erhitzen in Benzol war keine Reaktion mit **2** zu beobachten. Das wesentlich reaktivere Lithium-aluminiumhydrid hingegen führte, ähnlich wie im Falle der Reduktion von Cyanurchlorid¹⁶⁾, zur vollständigen Zerstörung des Triazingerüstes, selbst wenn man bei -78°C arbeitete. Mit Natriumborhydrid und Lithium-*tri-tert*-butoxy-aluminiumhydrid entstanden schmutzig gefärbte Reaktionsgemische, die noch Ausgangsprodukte enthielten. Reduzierte Produkte ließen sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht nachweisen. Die Einwirkung von Triphenylphosphin und Wasser ließ **2** und auch **5** unverändert.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte s. Lit.¹⁾.

4,5,6-Trichlor-1,2,3-triazin (2): In einem sorgfältig getrockneten Schlenk-Kolben wurden unter N_2 5.34 g Tetrachlorcyclopropen (**1**) (30 mmol) und 3.80 g Trimethylsilylazid (33 mmol) 8 h auf 85°C erhitzt. Beim Abkühlen auf -15°C fielen nahezu farblose Kristalle aus. Ausb. 2.2 g (40%). Farblose Nadeln (aus Petrolether), Schmp. 110–112°C.

IR (KBr): 1455, 1288, 1050, 825 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 238$ ($\lg \epsilon = 3.72$), 285 (Sch), 317 nm (Sch).

$\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ (184.4) Ber. C 19.54 H 0.00 N 22.78 Gef. C 19.79 H 0.08 N 22.72

4,5,6-Tribrom-1,2,3-triazin (5): 3.55 g Tetrabromcyclopropen (10 mmol) und 1.26 g Trimethylsilylazid (11 mmol) wurden 3 h auf 85°C erhitzt. Beim Abkühlen auf -15°C fielen aus dem Reaktionsgemisch goldbraune Blättchen aus. Ausb. 1.46 g (46%). Gold-gelbe Blättchen (aus Chloroform/Benzol), Schmp. 204–206°C.

IR (KBr): 1432, 1250, 1200, 1020, 770 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 226$ ($\lg \epsilon = 4.28$), 255 (Sch), 291 nm (Sch).

$\text{C}_3\text{Br}_3\text{N}_3$ (317.8) Ber. C 11.34 H 0.00 N 13.22 Gef. C 11.37 H 0.04 N 13.08

1-Chlor-2-diisopropylamino-3,3-difluor-1-cyclopropen (7): 7.25 g **6** (50 mmol) wurden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung auf 0°C abgekühlt. Dann wurden 10.1 g Diisopropylamin (100 mmol), gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 , zugetropft und die Mischung 1 h zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 mal mit je 100 ml Wasser ausgeschüttelt und die CH_2Cl_2 -Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das zurückgebliebene Öl destilliert. Ausb. 6.75 g (65%). Farbloses Öl, Sdp. 80–84°C/13 Torr.

IR (KBr): 1825, 1300, 1270, 990 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 268$ ($\lg \epsilon = 4.42$), 310 nm (4.24). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.27$ (d, 12H), 3.47 (sept, 2 H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{ClF}_2\text{N}$ (209.7) Ber. C 51.55 H 6.73 N 6.68 Gef. C 51.74 H 6.79 N 6.13

4,5-Dichlor-6-diisopropylamino-1,2,3-triazin (8): Zu 1.84 g **2** (10 mmol) in 20 ml Benzol wurde die Lösung von 4.0 g Diisopropylamin (40 mmol) in 10 ml Benzol getropft und die Mischung 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Benzols und des überschüssigen Diisopropylamins im Rotationsverdampfer wurde das ölige Rohprodukt in 30 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, die Lösung 2 mal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt und über NaSO_4 getrocknet. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels zurückgebliebene rote Öl wurde durch mehrfaches Säulenchromatographieren (Laufmittel Benzol/Ether) gereinigt (eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden). Ausb. 1.0 g (40%). Rot-gelbes Öl.

IR (Film): 1530, 995 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.50 (d, 12H), 4.20 (sept, 2H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_4$ Molmasse Ber. 249.15 Gef. 249 (MS)

5-Chlor-4,6-bis(dimethylamino)-1,2,3-triazin (9a): Zu 1.84 g **2** (10 mmol) in 30 ml Ether wurde ein 10facher Überschuß an 40proz. wäßriger Dimethylaminlösung getropft und das Zweiphasensystem 30 min kräftig gerührt. Dann schüttelte man mit je 50 ml Wasser 3 mal aus, trocknete die etherische Phase über Na_2SO_4 und verdampfte das Lösungsmittel. Ausb. 1.6 g (79%). Farblose Nadeln (aus Chloroform/Petrolether), Schmp. 106 – 108°C.

IR (KBr): 1550, 1427, 1097 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 267$ ($\lg \epsilon = 4.26$), 325 nm (Sch). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.27 (s, 12H).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ClN}_5$ (201.7) Ber. C 41.70 H 6.00 N 34.73 Gef. C 42.00 H 6.18 N 34.67

5-Chlor-4,6-dipyrrolidino-1,2,3-triazin (9b): Wie **9a** aus 1.84 g **2** (10 mmol) in 10 ml Ether und 3.5 g Pyrrolidin (49 mmol) in 20 ml Ether. Ausb. 2.15 g (85%). Farblose Nadeln (aus CH_2Cl_2 /Pantan), Schmp. 155 – 158°C.

IR (KBr): 1550, 1340, 1100 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 267$ ($\lg \epsilon = 4.50$), 320 nm (Sch). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.97 (mc, 8H), 3.80 (mc, 8H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ClN}_5$ (253.7) Ber. C 52.07 H 6.36 N 27.60 Gef. C 52.29 H 6.50 N 27.39

5-Chlor-4,6-dimethoxy-1,2,3-triazin (10a): 460 mg Natrium (20 mmol) wurden in 20 ml Methanol gelöst. Die Lösung von 1.84 g **2** (10 mmol) in 10 ml Methanol wurde bei Raumtemp. zugetropft und die Mischung anschließend 1 h gerührt. Nach Verdampfen des Methanols wurde in 30 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt, die CH_2Cl_2 -Phase über Na_2SO_4 getrocknet, dann eingedampft. Mehrmals aus CH_2Cl_2 /Pantan umkristallisiert, war das Produkt immer noch mit **11a** verunreinigt. Ausb. 1.5 g (86%). Farblose Nadeln.

IR (KBr): 1555, 1325, 1125 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.30 (s, 6H).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}_2$ Molmasse Ber. 175.58 Gef. 175 (MS)

5-Chlor-4,6-diphenoxy-1,2,3-triazin (10b): 1.84 g **2** (10 mmol), 1.88 g Phenol (20 mmol) und 4 g Triethylamin (36 mmol) wurden in 30 ml CH_2Cl_2 2 h zum Sieden erhitzt. Dann wurde 2 mal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel sowie das überschüssige Amin abgedampft. Ausb. 2.2 g (73%). Farblose Nadeln (aus CH_2Cl_2 /Petrolether), Schmp. 188 – 191°C.

IR (KBr): 1532, 1482, 1310, 1188 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 235$ (Sch), 285 (Sch), 315 nm (Sch). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.30 (mc, 10H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_2$ (299.7) Ber. C 60.11 H 3.36 N 14.02 Gef. C 59.82 H 3.42 N 13.92

4,5,6-Trimethoxy-1,2,3-triazin (11a): Zur Lösung von 0.46 g Natrium (20 mmol) in 10 ml Methanol wurden 0.76 g **2** (4 mmol) gegeben. Die Mischung wurde 1 d unter Rühren zum Sieden erhitzt und dann das gebildete Natriumchlorid abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde das Produkt säulenchromatographisch (Laufmittel Ether) gereinigt. Ausb. 580 mg (84%). Farblose Nadeln, Schmp. 115 – 117°C.

IR (KBr): 1553, 1325, 1130, 980 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 259$ ($\lg \epsilon = 3.73$), 270 nm (Sch). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.10$ (s, 3H), 4.20 (s, 6H).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ (171.2) Ber. C 42.11 H 5.30 N 24.55 Gef. C 42.19 H 5.35 N 24.69

4,5,6-Tris(ethylthio)-1,2,3-triazin (11b): Zu 508 mg Natrium (22 mmol) in 5 ml Ether wurden vorsichtig bei Raumtemp. 4.2 g Ethanthiol (26 mmol) getropft. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurden 700 mg **2** (3.8 mmol) portionsweise zugegeben und das Gemisch unter Rühren über Nacht unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit 30 ml Ether verdünnt, 2mal mit je 40 ml Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und chromatographiert (Laufmittel CH_2Cl_2). Ausb. 770 mg (78%). Blaßgelbe Nadeln (aus Pentan), Schmp. 40–43°C.

IR (KBr): 1450, 1194, 820 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 276$ nm ($\lg \epsilon = 4.41$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23$ (t, 3H), 1.44 (t, 6H), 3.00 (q, 2H), 3.33 (q, 4H).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_3$ (261.4) Ber. C 41.35 H 5.78 N 16.07 Gef. C 41.75 H 5.84 N 15.82

5-Brom-4,6-bis(dimethylamino)-1,2,3-triazin (12): Die Lösung von 2.0 g **5** (6.3 mmol) in 30 ml Ether wurde auf –30°C abgekühlt und in diese Lösung 1.4 g Dimethylamin (31 mmol) einkondensiert. Nachdem sich die Mischung auf Raumtemp. erwärmt hatte, wurde 2mal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt, die Etherphase über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Ausb. 1.35 g (88%). Blaßgelbe Blättchen (aus Ether), Schmp. 106–108°C.

IR (KBr): 1550, 1425, 1090 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 272$ nm ($\lg \epsilon = 4.27$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.25$ (s, 12H).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{BrN}_5$ (246.1) Ber. C 34.16 H 4.91 N 28.45 Gef. C 34.55 H 4.83 N 27.20

Literatur

- ¹⁾ III. Mitteil.: R. Gompper und K. Schönafinger, Chem. Ber. **112**, 1514 (1979), vorstehend.
- ²⁾ Dissertation, Univ. München 1977.
- ³⁾ H. M. Cohen, J. Heterocycl. Chem. **4**, 130 (1967).
- ⁴⁾ L. Birkof, A. Ritter und P. Richter, Chem. Ber. **96**, 2750 (1963).
- ⁵⁾ H. R. Kricheldorf und E. Leppert, Synthesis **1976**, 329.
- ⁶⁾ E. V. Dehmlow und Naser-Ud-Din, J. Chem. Res. S **1978**, 40.
- ⁷⁾ R. Weiss und P. Kempcke, unveröffentlicht; P. Kempcke, Dissertation, Univ. München 1977.
- ⁸⁾ R. Gompper, E. Bartmann und H. Nöth, Chem. Ber. **112**, 218 (1979); E. Bartmann, Dissertation, Univ. München 1978.
- ⁹⁾ S. W. Tobey und R. West, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2481 (1966).
- ¹⁰⁾ J. S. Chickos, E. Patton und R. West, J. Org. Chem. **39**, 1647 (1974).
- ¹¹⁾ W. C. Perkins und D. H. Wadsworth, Synthesis **1972**, 205.
- ¹²⁾ J. Sepiol und R. L. Soulen, J. Org. Chem. **40**, 3791 (1975).
- ¹³⁾ A. Piskala und F. Sorm, Collect. Czech. Chem. Commun. **41**, 465 (1976).
- ¹⁴⁾ D. E. Ames und C. J. A. Byrne, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 592.
- ¹⁵⁾ G. J. M. VanDerKerk, J. G. Noltes und J. G. H. Suijten, J. Appl. Chem. **7**, 366 (1937).
- ¹⁶⁾ C. Grundmann und E. Beyer, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1948 (1954).