

ECD) [11] erhalten wird. Die Abweichung von $Z\beta$ von Z_{UCD} bei unveränderter Ladungsverteilung (siehe Einleitung) beträgt $-0,40 \pm 0,15$ Ladungseinheiten. Dieser Wert stimmt mit den Ladungsverteilungen bei anderen Fällen von niederenergetischer Kernspaltung überein [1] [3] [4] [5] [6].

Die Autoren möchten der «Heavy Element Group» des ARGONNE NATIONAL LABORATORY (USA) für die leihweise Überlassung der ^{249}Cf -Quelle bestens danken. Herrn Dr. P. BAERTSCHI sind wir für sein Interesse und für die Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Dr. A. WYTTEBACH für die Benutzung seiner Messeinrichtungen zu Dank verpflichtet. Einer der Autoren (K.F.F) dankt dem EIR und ANL für die Ermöglichung seines Aufenthaltes in Würenlingen.

Die Arbeit wurde teilweise durch Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS unterstützt (Kredite Nr. 4482 und 4964).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. R. VON GUNten, K. F. FLYNN & L. E. GLENDENIN, Physic. Rev. 161, 1192 (1967).
- [2] W. E. NERVIK, Physic. Rev. 179, 1685 (1960).
- [3] A. C. WAHL, R. L. FERGUSON, D. R. NETHAWAY, D. E. TROUTNER & K. WOLFSBERG, Physic. Rev. 126, 1112 (1962).
- [4] K. WOLFSBERG, Physic. Rev. 137, B929 (1965); H. R. VON GUNten, K. F. FLYNN & L. E. GLENDENIN, J. inorg. nucl. Chemistry 31, 3357 (1969). L. E. GLENDENIN & J. P. UNIK, Physic. Rev. 140, B1301 (1965).
- [5] N. RAVINDRAN, K. F. FLYNN & L. E. GLENDENIN, J. inorg. nucl. Chemistry 28, 921 (1966).
- [6] K. F. FLYNN & H. R. VON GUNten, Paper SM 122/1, 2nd Symposium on the Physics and Chemistry of Fission, IAEA, Vienna 1969.
- [7] D. METTA, H. DIAMOND, R. F. BARNES, J. MILSTED, J. GRAY, JR., D. J. HENDERSON & C. M. STEVENS, J. inorg. nucl. Chemistry 27, 33 (1965).
- [8] W. SEELMANN-EGGEBERT, G. PFENNIG & H. MÜNZEL, «Nuklidkarte», 3. Auflage. Bundesminister für wissenschaftliche Forschung, Bonn 1968.
- [9] M. E. MEEK & B. F. RIDER, APED-5398-A (1968).
- [10] H. R. VON GUNten, Actinides Reviews 1, 275 (1969).
- [11] L. E. GLENDENIN, C. D. CORYELL & R. R. EDWARDS, «Radiochemical Studies: The Fission Products» (Edited by C. D. CORYELL & N. SUGARMAN), McGraw-Hill, New York 1951. Nat. Nucl. Energy Ser. Vol. 9, Div. IV, p. 489.

224. Derivate des 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarbonsäure-anhydrids, I: Imide

von H. R. Schweizer¹⁾

EASTMAN RESEARCH AG, Zürich

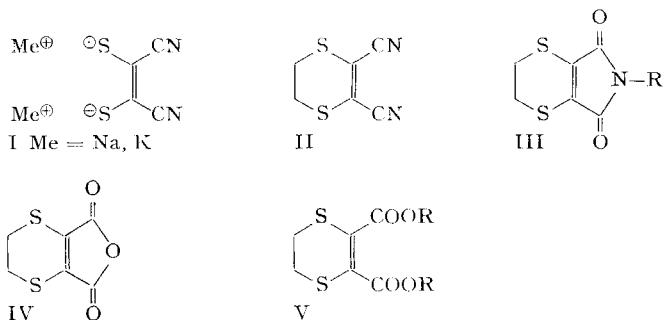
(12. IX. 69)

Summary. 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboxylic anhydride reacts with primary amines quite readily to form the substituted imides. The imide formation occurs much more easily than with maleic or phthalic anhydride. The imide and all N-substituted imides have a fairly strong, bright yellow colour. Their absorption spectra differ considerably from those of the anhydride, ester and dinitrile. Electron-attracting substituents on the imide nitrogen increase the absorption maximum somewhat, while strongly electron-releasing groups decrease it, and may even shift it to

¹⁾ Jetzige Adresse: c/o J. R. GEIGY AG, Departement Forschung Farbstoffe, 4000 Basel 21. – Allfällige Zuschriften sind an den Autor erbeten.

a shorter wave-length. It is therefore concluded that the imide nitrogen is part of the electron acceptor group of the chromophoric system.

1. Allgemeines. – Wie BÄHR und Mitarbeiter [1] 1956 entdeckten, dimerisieren sich die aus Alkalicyaniden und Schwefelkohlenstoff zugänglichen Cyan-dithioformate in wässriger Lösung unter Schwefelabspaltung glatt zu den Alkalosalzen des 2,3-Dimercaptomaleinsäure-dinitrils (I). Diese interessante Verbindung ist seither von verschiedener Seite weiter bearbeitet worden. Aus Di-alkylthio-maleinsäure-dinitrilen wurden phtalocyanin-ähnliche Farbstoffe aufgebaut. Eine überraschend gute Eignung zeigte das 2,3-Dicyan-1,4-dithiacyclohexen-(2) (II), so dass das daraus erhältliche Aminoimino-isoindolenin in das [®]Phtalogent-Sortiment²⁾ aufgenommen wurde [2].



Wir interessierten uns für die Derivate des aus dem Dinitril II gut zugänglichen 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarbonsäureanhydrides (IV)³⁾ und davon abgeleitete Verbindungen, insbesondere für die Imide III.

Die Darstellung der nachstehend beschriebenen Verbindungen gelang im allgemeinen glatt; gewisse Schwierigkeiten ergaben sich lediglich beim Anhydrid und beim Diäthylester. Die Verseifung des Dinitrils II mit heißer konzentrierter Schwefelsäure nach WOLF und Mitarbeitern [2] liefert nach unseren Erfahrungen ein mit Imid unreinigtes Anhydrid, das sich durch Umkristallisation nicht imidfrei erhalten lässt. Bei energischer Hydrolyse mit Schwefelsäure tritt zudem merkliche Zersetzung ein. Von verdünnter Natronlauge wird das Dinitril zwar bereits bei Raumtemperatur langsam verseift, unter milden Bedingungen erhielten wir indessen nur imidhaltiges Anhydrid. Erst bei längerem Kochen der alkalischen Lösung unter Abtreibung des freiwerdenden Ammoniums isolierten wir reines Anhydrid, jedoch nur mehr in geringer Ausbeute. Der grösste Teil der Substanz hatte sich offensichtlich unter Aufspaltung des Dithiinringes zersetzt. Diese Ringspaltung, die mit energischen Basen bereits bei Raumtemperatur eintreten kann, wurde kürzlich auch von anderer Seite festgestellt [3]. Am besten lässt sich das reine Anhydrid darstellen, wenn das Dinitril II zuerst mit heißer Schwefelsäure zu einem Gemisch von Imid und Anhydrid hydrolysiert wird, das man mit heißer, mässig konzentrierter Natronlauge zum Dinatriumsalz der Dicarbonsäure weiter verseift. Beim Ansäuern fällt direkt das reine, hellgelbe Anhydrid aus. Die Ausbeuten sind hierbei ausgezeichnet.

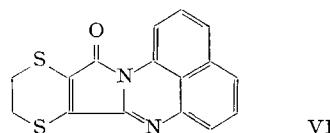
²⁾ Schutzname der Farbenfabriken BAYER AG, Leverkusen.

³⁾ Die vom *p*-Dithiin abgeleitete Benennung bietet zwar gegenüber der sich vom Dithiacyclohexen ableitenden keine Vereinfachung, wird aber vom «Ring-Index» empfohlen.

Die Tendenz zur Bildung des Anhydridringes ist offensichtlich überraschend gross. Das Anhydrid löst sich in der 90fachen Menge siedenden Wassers, ohne sich dabei zu verändern. Auch nach mehrstündigem Kochen – selbst in Anwesenheit von wenig Salzsäure – liess sich keine Aufspaltung zur Dicarbonsäure feststellen. Die Veresterung des Anhydrides bot Schwierigkeiten. Die übliche Methode des Kochens mit Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffgas ergab unbefriedigende Ergebnisse. Zufriedenstellend gelang die Darstellung des Diäthylesters schliesslich durch langsame Zugabe von Thionylchlorid zu einer siedenden Lösung des Anhydrides in Äthanol. Es ist unklar, ob sich dabei intermediär das Säurechlorid bildet, oder ob der freiwerdende Chlorwasserstoff die Veresterung katalysiert.

Glatt erfolgen die Umsetzungen des Anhydrides mit Aminen, die in meist vorzüglicher Ausbeute zu den gelben, substituierten Imiden III führen. Das unsubstituierte Imid (III, R = H) wurde durch Einwirkung von Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumacetat auf das Anhydrid erhalten.

Die Umsetzung mit 1,8-Diaminonaphthalin führte über das stumpf gelbe Imid zum roten 9,10-Dihydro-12*H*-*p*-dithiino[2'.3':3.4]pyrrolo[1.2-a]perimidin-12-on (VI).



2. Farbe und Konstitution. – Das Anhydrid IV ist hellgelb. Es löst sich in heissem Wasser und Alkohol mit hellgelber Farbe. Die benzolische Lösung fluoresziert blau.

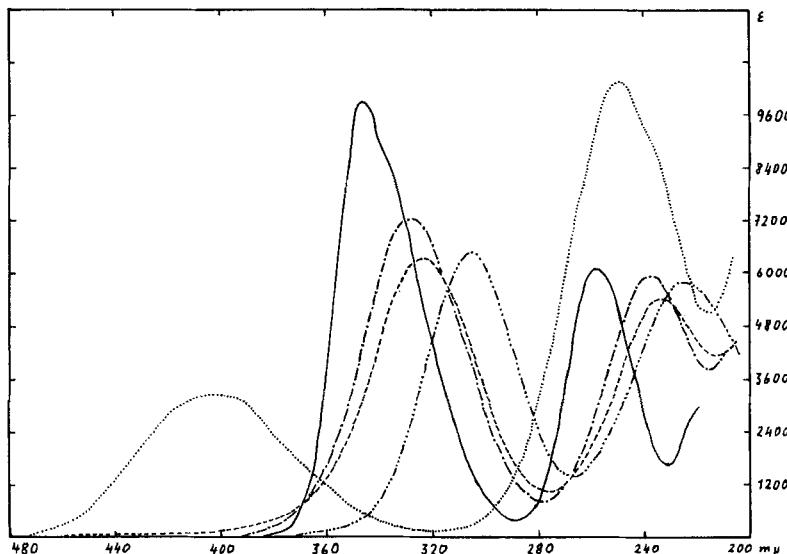


Fig. 1. Absorptionsspektren von 2,3-substituierten 5,6-Dihydro-p-dithiinen
 — Dinitril II (in Methanol); - - - Anhydrid IV; - · - - Dicarbonsäure-diäthylester (V, R = C₂H₅) (beide in Äthanol); - - - - - Dicarbonsäure-dinatriumsalz (V, R = Na, in Wasser); Imid III (R = H) (in Äthanol)

Der Äthylester (V, R = C₂H₅) und seine Lösungen sind farblos, ebenso die Alkalosalze der Säure (V, R = Na, K). Das Imid (III, R = H) ist rötlich-gelb. In Wasser und Alkohol löst es sich mit gelber, in verdünnten wässerigen Alkalien mit rotgelber Farbe. In alkalischer Lösung wird es langsam hydrolysiert. In Benzol, in dem es nur wenig löslich ist, zeigt das Imid eine hellgelbe, grün fluoreszierende Farbe. Das Dinitril II und seine Lösungen sind wiederum farblos. Die Absorptionsspektren der genannten Verbindungen sind in Fig. 1 wiedergegeben. Sie zeigen, dass sich die Absorptionskurven von Dinitril, Dicarbonsäure (Natriumsalz), Diäthylester und Anhydrid nicht wesentlich unterscheiden. Die gelbe Farbe des Anhydrides wird lediglich durch einen Ausläufer der Absorptionsbande in den sichtbaren Bereich verursacht. Beim Imid hingegen tritt die langwelligste Absorptionsbande im sichtbaren Bereich auf ($\lambda_{max} = 403$ nm, $\epsilon = 3200$); sie ist breit und ziemlich schwach.

Substituenten am Stickstoffatom beeinflussen die Absorptionsbande im sichtbaren Bereich nur unwesentlich (vgl. Fig. 2–4). Überraschenderweise wird die Bande bei 410 nm durch Alkyl- und Phenyl-Substituenten zwar ein wenig nach dem länger-

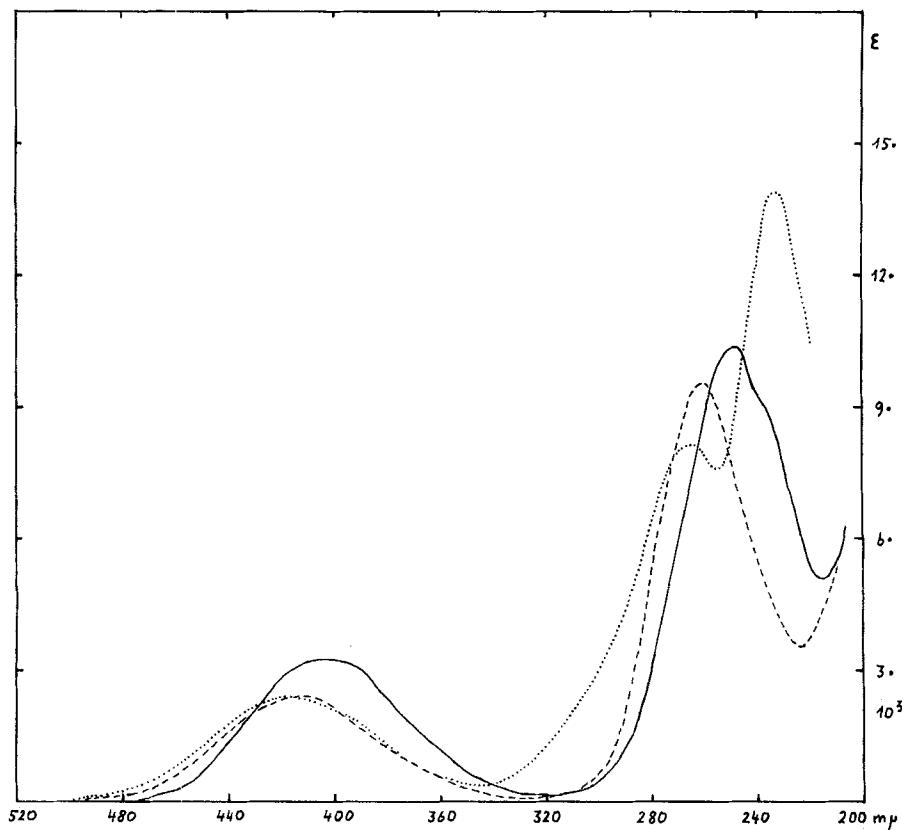


Fig. 2. Absorptionsspektren von 5,6-Dihydro-p-dithiin-2,3-dicarboximiden

— Imid (III, R = H, in Äthanol); - - - N-(β -Dimethylaminoäthyl)-imid (III, R = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, in Methanol); ····· N-Phenylimid (III, R = Phenyl, in Methanol)

welligen Bereich zu verschoben, aber gleichzeitig verflacht (vgl. Fig. 2). Von den drei N-Methoxyphenyl-imiden weist das N-(*p*-Methoxyphenyl)-imid bei 410 nm die flachste, sein *o*-Isomeres die steilste und höchste Absorptionsbande auf. Der *p*-Methoxyphenyl-Rest ist unter den drei Isomeren der stärkste Elektronendonator; beim *m*-Methoxyphenyl-Rest ist diese Wirkung schwächer, da zwischen der Methoxygruppe und dem Stickstoff keine Konjugation besteht. Im *o*-Methoxyphenyl-imid wird der Phenytring aus der Ebene des Imidringes herausgedreht, wodurch die Konjugation zwischen den π -Elektronen des aromatischen Systems und dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff sehr stark herabgesetzt wird. Der *o*-Methoxyphenyl-Rest dürfte deshalb von den dreien der schwächste Elektronendonator sein.

Aus den Spektren von Fig. 3 muss demnach gefolgert werden, dass eine Erhöhung der Elektronendichte am Imidstickstoff zu einer Verflachung der Absorptionsbande im sichtbaren Bereich und zur Verringerung ihrer Intensität führt. Dieser Effekt ist an den Spektren von Fig. 4 noch wesentlich klarer zu sehen. Die Absorptionsbande

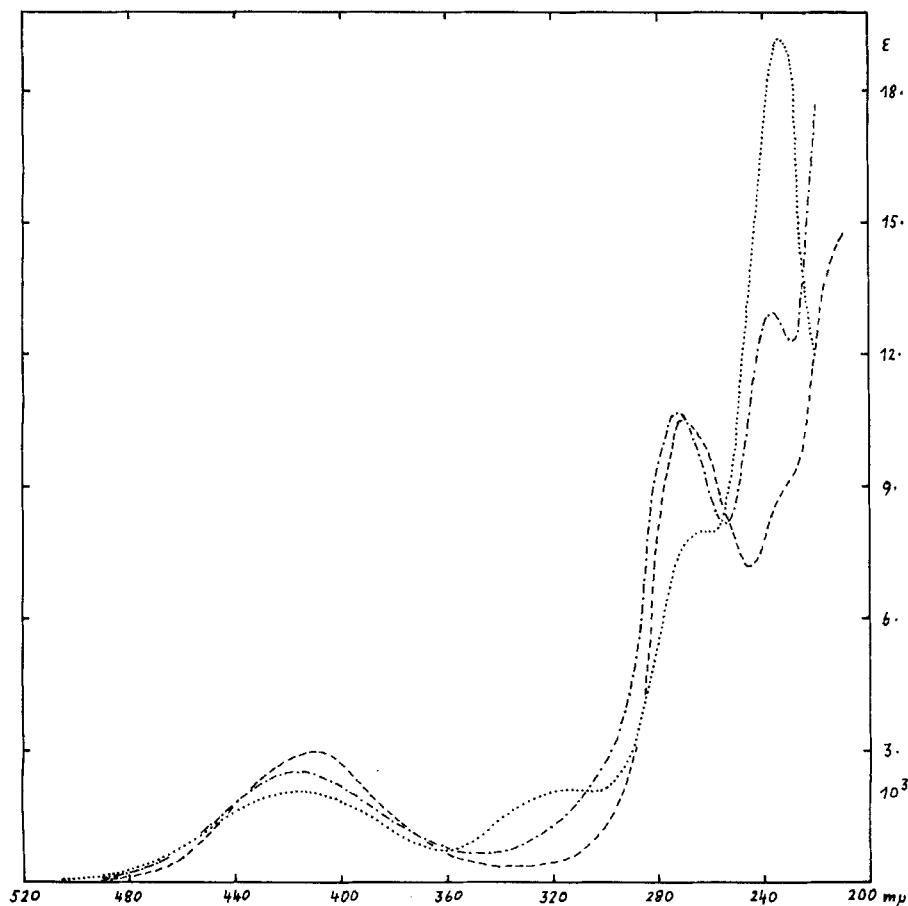


Fig. 3. Absorptionsspektren von methoxysubstituierten N-Phenylimiden III in Methanol
 *p*-Methoxyphenyl-imid; - - - *m*-Methoxyphenyl-imid; - · - *o*-Methoxyphenyl-imid

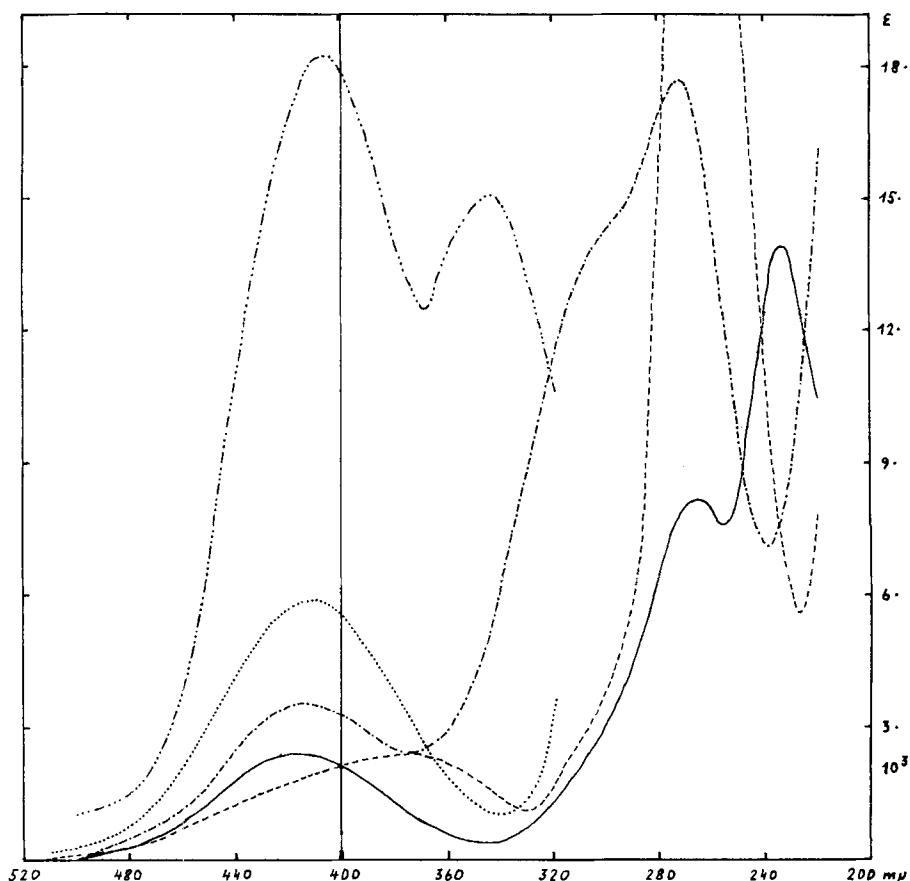


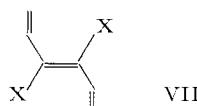
Fig. 4. Absorptionsspektren des *N*-Phenylimids III (—, in Methanol), seines *p*-Dimethylaminoderivates (----, in Methanol) und seines *p*-Nitroderivates (-·-·-, in Acetonitril) im Vergleich zu einem Nitrofarbstoff (·····, 2-Nitrodiphenylamin-4-sulfonsäure-phenylamid in Äthanol) und einem Azopigment (-··-·-, Hansagelb G in Dimethylformamid)

des *N*-Phenylimides bei 410 nm besitzt eine ziemlich geringere Intensität als diejenige des *N*-(*p*-Nitrophenyl)-imides mit der Nitrogruppe als Elektronenakzeptor⁴⁾. Die als starker Elektronendonator bekannte *p*-Dimethylaminogruppe führt umgekehrt zu einer noch flacheren Absorptionsbande, die zudem ihr Maximum wesentlich kurzwelliger bei 380 nm besitzt. Die Farbe des *N*-(*p*-Dimethylaminophenyl)-imides ist allerdings nicht etwa grünstichiger als diejenige des unsubstituierten Phenylimides, sondern sogar wesentlich rotstichiger, da die Absorptionsbande ziemlich flach bis gegen 520 nm ausläuft.

⁴⁾ Dabei ist allerdings zu beachten, dass in der *p*-Nitrophenylamin-Struktur ebenfalls ein Chromophor vorliegt, dessen Absorption derjenigen des Imids III überlagert ist. Infolge der «Inversion» des Auxochroms >N< durch die beiden Carbonylgruppen des Imidringes dürfte der Anteil der *p*-Nitrophenylamin-Absorption allerdings sehr gering sein, was am Spektrum des *N*-(*m*-Nitrophenyl)-imids auch bestätigt werden konnte.

Einen Vergleich mit der *Lichtabsorption technischer Farbstoffe* gestattet Fig. 4, welche auch die Absorptionskurven von 2-Nitrodiphenylamin-4-sulfonsäure-phenylamid, einem gelben Dispersionsfarbstoff [4], und von Hansagelb G, einem der wichtigsten gelben Azopigmente, im sichtbaren Gebiet wiedergibt. Beide Handelsfarbstoffe absorbieren im selben Bereich wie das 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboxyphenylimid, der Extinktionskoeffizient des Nitrofarbstoffes ist jedoch doppelt, derjenige des Azofarbstoffes sechsmal so gross.

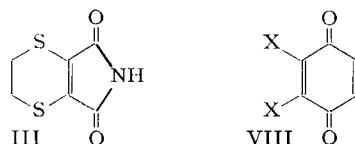
Von besonderem Interesse ist der *Charakter des chromophoren Systems* in den beschriebenen Verbindungen. Wie KLESSINGER & LÜTTKE [5] kürzlich darlegten, stellt die Gruppierung VII das kleinste chromophore Strukturelement der Indigo- und Thioindigo-Farbstoffe ($X = NH$ bzw. S) dar:



In den Derivaten der 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarbonsäure liegt ebenfalls dieses System vor, allerdings in der *cis*-Form. Die *cis-trans*-Isomerie ist jedoch auf die Farbe des Indigos ohne nennenswerten Einfluss, wie PUMMERER und Mitarbeiter [6] sowie SCHEIBE und Mitarbeiter [7] an Indigos mit erzwungener *cis*-Struktur, z. B. am N,N'-Äthylen-indigo u. a., zeigten konnten.

Überraschend ist nun aber das Verhalten der Imide III. Nach dem Satz von der «Inversion der Auxochrome» [8] hat die direkte Verknüpfung eines Auxochrons wie $-OCH_3$ oder $-NH_2$ mit einem Chromophor, bzw. Antiauxochrom wie $>CO$, eine hypsochrome, also farberhöhende Wirkung. Dies entspricht einer Verschiebung der Absorptionsbande nach kürzeren Wellenlängen. Die Stärke der Auxochrome nimmt ferner in der Reihe $-OR < -OH < -NH_2 < -O^\ominus$ zu, diejenige der Chromophore demzufolge in der Reihe $-COOR > -COOH > -CONH_2 > -COO^\ominus$ ab [8]. Demzufolge muss das Dicarbonsäure-dinatriumsalz (V, $R = Na$) bei einer kürzeren Wellenlänge absorbieren als der Diäthylester (V, $R = C_2H_5$). Wie Fig. 1 zeigt, tritt dieser Effekt ganz deutlich ein. Auch vom Imid (III, $R = H$, Verknüpfung $-CO-NH-CO-$) wäre zu erwarten, dass es bei einer etwas kürzeren Wellenlänge absorbiert als das Anhydrid (IV, Verknüpfung $-CO-O-CO-$), da das Auxochrom $-NH-$ die beiden Chromophore stärker abschwächen sollte als das Auxochrom $-O-$. Der relativen Auxochromstärke ($-OR < -NH_2 < -O^\ominus$) entsprechend, würde man die langwelligste Absorptionsbande des Imids zwischen denjenigen des Anhydrids und des Dicarbonsäure-dinatriumsalzes erwarten. Sie tritt jedoch in einem viel längerwelligen Bereich auf (vgl. Fig. 1), wie auch die Absorption der substituierten Imide (Fig. 2-4).

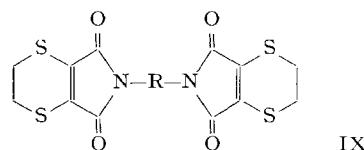
Wir nehmen deshalb an, dass die Imide III nicht mit dem chromophoren Strukturelement VII, sondern mit dem 2,3-substituierten Chinon VIII in Beziehung stehen.



Diese Betrachtung erscheint schon deswegen plausibel, weil Maleinimid mit 1,4-Benzochinon isoelektronisch und damit als Pyrrol-2,5-chinon anzusehen ist. Malein-

imid ist schwach gelb, während Maleinsäureanhydrid farblos ist. Betrachtet man nun die isoelektronische Reihe 1,4-Benzochinon-Maleinimid-Maleinsäureanhydrid und vergleicht sie mit der Stammreihe Benzol-Pyrrol-Furan, so erscheint das chromophore Verhalten des zwischen 1,4-Benzochinon und Maleinsäureanhydrid stehenden Maleinimids durchaus einleuchtend.

3. Färberische Eigenschaften. – Einen praktischen Wert als Farbstoffe besitzen die 5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarboximide nicht. Ihre Lichtabsorption ist gering und ihre Lichtbeständigkeit ist meist ungenügend. Eine ausgeprägte Affinität für Textilfasern besitzen sie nicht. Verschiedene synthetische Fasern werden mässig angefärbt, Wolle nur von wenigen Typen, Baumwolle gar nicht. Als Pigmente sind sie zu-folge geringer Deckkraft, meist ungenügender Licht- und vermutlich geringer



Migrations-Beständigkeit ungeeignet. In letzterer Hinsicht besser dürften sich die ebenfalls dargestellten Bis-imide IX verhalten, deren Farbstärke jedoch ebenfalls gering ist⁵⁾.

Einige der untersuchten Imide – vor allem die alkylsubstituierten – besitzen ein ausserordentlich klares, grünstichiges Gelb, welches auf eine zusätzliche Fluoreszenz zurückzuführen ist. Am ausgeprägtesten erscheint diese Eigenschaft beim N-(*o*-Chlorphenyl)-imid, bei dem der Chlorphenylrest offensichtlich aus der Ebene des Imidringes herausgedreht ist. Im Celluloseacetat-Film dispergiert, fluoresziert diese Verbindung bereits am Tageslicht gelbgrün, noch stärker natürlich bei UV.-Bestrahlung. Die Lichtbeständigkeit ist indessen gerade bei den am stärksten fluoreszierenden Verbindungen recht gering.

Experimenteller Teil

(Mitbearbeitet von **M. Caviezel, E. Schenkel, G. Scherer und Fr. R. Nicoletti**)

Dinatrium-2,3-disulfidomaleonitril (I, Me = Na): Durch Umsetzen von 98,0 g (2,0 Mol) Natriumcyanid mit 152,0 g (2,0 Mol) Schwefelkohlenstoff in 600 ml Dimethylformamid (DMF) und anschliessende Verdünnung mit 1300 ml Isobutanol erhielt man 620 g Dimethylformamidhaltiges Natrium-cyandithioformiat⁶⁾ (NaS-CS-CN , 3 DMF) [9].

Das letztere wurde in 1000 ml Wasser gelöst und über Nacht stehengelassen. Man filtrierte vom ausgefallenen Schwefel ab und dampfte die Lösung im Rotationsverdampfer bei 10–40 Torr ein. Der braune, hygroskopische Rückstand wurde mit 300 ml Aceton angerührt. Man filtrierte, wusch den Rückstand zweimal sorgfältig mit 100 ml Aceton und trocknete ihn im Vakuum; Ausbeute 98,0 g hellgelbes Dinatrium-disulfidomaleonitril.

Die vereinigten Acetonlösungen wurden abgedampft, der Rückstand mit wenig Aceton versetzt, filtriert, zweimal mit je 30–40 ml Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet, Ausbeute 77,0 g stumpf gelbes Dinatriumsalz I. Gesamtausbeute 175,0 g (0,94 Mol; 94% d.Th.).

5,6-Dihydro-*p*-dithiin-2,3-dicarbonitril (II): Zur Alkylierung wurde die wässrige Lösung von I (R = Na) nach vollendet Dimerisation und Filtration vom ausgefallenen Schwefel ohne Isolierung des Natriumsalzes verwendet. Ihr theoretischer Gehalt betrug 1,0 Mol. Man versetzte mit

⁵⁾ Den Herren D. G. HEDBERG und Dr. J. M. STRALEY, TENNESSEE EASTMAN COMPANY, Kingsport, Tennessee, danke ich für die Farbstoffprüfungen.

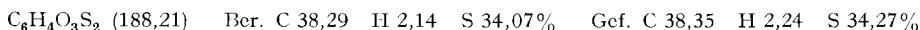
⁶⁾ Der Dimethylformamid-Gehalt variiert stets ein wenig und verringert sich beim mehrfachen Waschen des Produktes mit Äther.

1,0 g Netzmittel und liess unter starkem Röhren 170,0 g (0,9 Mol) 1,2-Dibromäthan derart zu tropfen, dass die Temperatur der Lösung nicht über 25° stieg. Nach beendeter Zugabe rührte man 5 Std. bei 25–30°, filtrierte das ausgefallene Produkt ab und trocknete: 140,0 g (0,83 Mol; 92,2% bez. auf Dibromäthan) rohes Dinitril II, Smp. 135–137°⁷⁾. – Zur Analyse wurde dreimal aus der sechsfachen Menge Benzol umkristallisiert, das erste Mal unter Zusatz von Aktivkohle. Die analyesenreine Substanz zeigte folgende Werte: Smp. 138°; UV.: λ_{max} (Methanol)⁸⁾: 257 nm ($\epsilon = 6120$), 356 nm ($\epsilon = 9930$); IR. (KBr)⁹⁾: CN-Bande bei 2240 cm⁻¹ (stark), C=C-Banden bei 1500 (stark) und 1425 cm⁻¹ (mittel).

$C_6H_4N_2S_2$	Ber. C 42,83	H 2,40	N 16,65	S 38,11%
(168,23)	Gef. ,	43,09	, 2,52	, 16,48 , 37,86%

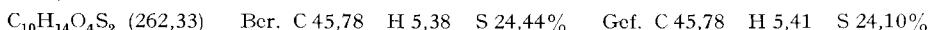
5,6-Dihydro-p-dithiin-2,3-dicarbonsäureanhydrid (IV): 140,0 g (0,83 Mol) rohes Dinitril II wurden in 1600 g konz. Schwefelsäure unter Röhren gelöst. Unter weiterem energischen Röhren gab man langsam insgesamt 800 ml Wasser zu, wobei die Temperatur auf 110° stieg. Die weitere Zugabe nahm man derart vor, dass diese Temperatur nicht überschritten wurde. Nach Abkühlung auf 90° wurde die Lösung auf 5 kg Eis gegossen. Filtration nach mehrstündigem Stehen lieferte 152,0 g imidhaltiges Anhydrid.

Das imidhaltige Anhydrid wurde in 340 ml Wasser mit 81,0 g (2,0 Mol) Natriumhydroxid gelöst und 2 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei die anfänglich dunkelgelbe Lösung hellgelb wurde. Nach Zusatz von 1,0 g Aktivkohle wurde filtriert und das Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert (pH = 2–3). Die Lösung wurde gekühlt, mehrere Stunden stehengelassen und filtriert: 114,0 g (0,61 Mol; 73% bezogen auf rohes Dinitril) rohes, gelbes Anhydrid IV, Smp. 113–114°. – Eine Probe des Anhydrides wurde im Vakuum bei 110° sublimiert, zweimal aus Benzol umkristallisiert und abermals sublimiert: Smp. 113,5–114°; UV.: λ_{max} (Methanol): 224 nm ($\epsilon = 6910$), 318 nm ($\epsilon = 6570$); IR.-Banden (KBr): CO (Anhydrid) bei 1830 (stark) und 1750 cm⁻¹ (stark), C=C bei 1550 cm⁻¹ (stark).



5,6-Dihydro-p-dithiin-2,3-dicarbonsäure-diäthylester (V, R = C_2H_5): 37,7 g (0,2 Mol) Anhydrid wurden in 300 ml abs. Äthanol verrührt und unter Röhren langsam mit 35,8 g (0,3 Mol) dest. Thionylchlorid versetzt, wobei sich die Lösung erwärmt. Nach 18 Std. Kochen unter Rückfluss engte man im Rotationsverdampfer ein, goss auf Eis, extrahierte den Ester mit Benzol und destillierte nach Abtreiben des Benzols im Vakuum: 1. Fraktion: 28,8 g, Sdp. 165–175°/0,4 Torr, $n_D^{26} = 1,5702$; 2. Fraktion: 14,8 g, Sdp. 175–180°/0,4 Torr, $n_D^{26} = 1,5689$. Gesamtausbeute 43,6 g (0,167 Mol; 83,5%) schwach gelbliches Öl, das in der Kälte kristallisierte: Smp. 33–35°.

Zur Analyse wurden 2,0 g Ester in Methylenchlorid durch 20 g neutrales Alox (WOELM, Akt. I) chromatographiert. Die beiden ersten Fraktionen (total 60 ml) lieferten 1,4 g (70%) reinen Ester, der in der Kälte kristallisierte; aus Cyclohexan erhielt man nahezu farblose Nadeln: Smp. 36,5°; UV.: λ_{max} (Äthanol): 237,5 nm ($\epsilon = 5790$), 328 nm ($\epsilon = 7250$); λ_{max} (Cyclohexan): 235,0 nm ($\epsilon = 6270$), 322 nm ($\epsilon = 6930$); IR.-Banden (KBr): CO bei 1720 cm⁻¹ (stark), C=C bei 1550 cm⁻¹ (mittel).



Das *Protonenresonanzspektrum*¹⁰⁾ des Esters in Deuterochloroform zeigt bei 3,25 ppm ein scharfes Signal der vier Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppen des Dithiinringes. Beim Abkühlen der Lösung auf –68° verschiebt sich das Signal nach 3,38 ppm und verbreitert sich ganz geringfügig, ohne jedoch eine Aufspaltung zu zeigen. Da der Dithiinring nicht eben sein kann, ist daraus zu schliessen, dass ein Konformationsgleichgewicht vorliegt. Die Inversion erfolgt offenbar sehr leicht, da sie auch bei tiefer Temperatur nicht merkbar beeinträchtigt wird¹¹⁾.

⁷⁾ Die Smp. wurden im bewegten Siliconölbad (Apparat der Fa. Büchi, Flawil, Schweiz) bestimmt und sind unkorrigiert.

⁸⁾ Die Absorptionsspektren wurden auf einem Optica CF4 R-Spektrofotometer aufgenommen.

⁹⁾ Die IR.-Spektren wurden auf einem BECKMAN IR-5-Gerät aufgenommen.

¹⁰⁾ Das Spektrum wurde auf einem VARIAN A-60 Gerät aufgenommen (Standard: Tetramethylsilan).

¹¹⁾ Herrn Dr. H. U. HOSTETTLER sei für die hilfreiche Diskussion des Problems bestens gedankt.

Tabelle 1. Aussehen, Ausbeute, Smp.¹²⁾, Absorptionsbanden¹³⁾ und IR.-Carbonylfrequenzen¹⁴⁾ der dargestellten Imide III

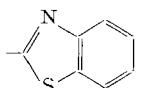
R Ausschen	Ausbeute %	Smp. °C	Absorptionsbanden nm (ϵ)	Carbonylfrequenz cm ⁻¹ (Intensität)
-CH ₂ CH ₂ OH gelbe Nadelchen	65	123	261 (10710) 411 (2520)	1755 (g) 1700 (s)
-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ gelbe Drusen	80	109	259,5 (9520) 412 (2380)	1760 (g) 1700 (s)
-C ₆ H ₅ citronengelbe Nadeln	89	185	233,5 (13950) 265 (8100) 416 (2370)	1760 (g) 1705 (s)
-C ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i>) gelbe Nadeln	87	240	--	1770 (g) 1710 (s)
-C ₆ H ₄ Cl(<i>p</i>) gelbe Nadeln	72	184	218,5 (11100) 243,5 (18400) 416 (2530)	1765 (g) 1710 (s)
-C ₆ H ₄ Cl(<i>o</i>) grüngegelbe Nadeln	51	162	238 (8790) 260 (8820) 411 (3020)	1770 (g) 1710 (s)
-C ₆ H ₄ CF ₃ (<i>m</i>) citronengelbe Nadeln	61	135	247 (13900) 415 (2700)	--
-C ₆ H ₄ NO ₂ (<i>p</i>) orangegelbe Plättchen	81	262	(in Acetonitril) 272 (17700) 413 (3510)	1770 (g) 1720 (s)
-C ₆ H ₄ NO ₂ (<i>m</i>) citronengelbe Würfel	87	214	249 (22680) 415 (2710)	1765 (m) 1710 (s)
-C ₆ H ₄ OCH ₃ (<i>p</i>) gelbe Nadeln	96	179	233,5 (19300) 263 (7980) 314 (2130) 417 (2080)	1770 (g) 1710 (s)
-C ₆ H ₄ OCH ₃ (<i>m</i>) gelbe Nadeln	92	139	215 (19300) 236,5 (12900) 272,5 (10680) 415 (2480)	1770 (m), 1700 (s) In CH ₂ Cl ₂ : 1770 (m), 1710 (s)
-C ₆ H ₄ OCH ₃ (<i>o</i>) gelbe Plättchen	55	196	269,5 (10580) 410 (2930)	1770 (g), 1705 (s) In CH ₂ Cl ₂ : 1770 (g), 1715 (s)
-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂ (2,5) gelbe Nadeln	98	180	221 (16400) 265 (9320) 409,5 (2690)	--

¹²⁾ Sämtliche Smp. sind unkorrigiert.

¹³⁾ In Methanol, sofern nicht anders vermerkt.

¹⁴⁾ In der KBr-Pille aufgenommen, sofern nicht anders vermerkt. Intensitäten: *s* = stark, *m* = mittel, *g* = gering.

Tabelle 1 (Schluss)

R Ausschen	Ausbeute %	Smp. °C	Absorptionsbanden nm (ϵ)	Carbonylfrequenz cm ⁻¹ (Intensität)
$-C_6H_4OH(p)$ orange Prismen	91	215	233 (18600) 263 (8110) 317 (1560) 417 (2070)	1770 (g), 1710 (s) OH-Frequenz: 3460 (m)
$-C_6H_4OH(m)$ orange Prismen	89	234	234 (13320) 273 (10930) 416 (2480)	1765 (m), 1710 (s) OH-Frequenz: 3460 (m)
$-C_6H_4OH(o)$ gelbe Würfel	65	239	270 (11800) 410 (2860)	1765 (g), 1705 (s) OH-Frequenz: 3460 (m)
$-C_6H_4NH_2(p)$ orange Nadeln	51 ¹⁵⁾	231	249,5 (24200) 353 (1740) 413 (1710)	1765 (m), 1710 (s) NH ₂ -Frequenzen: 3500, 3400 (m)
$-C_6H_4NH_2(m)$ gelbe Nadeln	57 ¹⁵⁾	194	224 (19800) 269 (8190) 415 (2230)	1765 (m), 1710 (s) NH ₂ -Frequenzen: 3475 (g), 3400 (m)
$-C_6H_4NH_2(o)$ orange Plättchen	80 ¹⁵⁾	232	236 (15760) 267 (8720) 410 (2560)	1765 (m), 1710 (s) NH ₂ -Frequenzen: 3475 (g), 3400 (m)
$-C_6H_4N(CH_3)_2(p)$ orangerote Nadeln	76	214	264 (31900) 374 (2400)	1760 (g) 1705 (s)
$-C_6H_4N(C_6H_5)_2(p)$ orangerote Nadeln	72	207	–	1765 (g) 1705 (s)
$-C_6H_4-NHC_6H_5(p)$ rote Nadeln	51	245	289 (32800) 377 (2100)	1765 (m), 1705 (s) NH-Frequenz: 3410 (m)
$-C_6H_4NHCOCH_3(p)$ rötliche-gelbe Plättchen	75	282	255 (26900) 416 (2080)	1765 (g), 1710 (s) 1680 (s, Schulter)
$-C_6H_4N(m\text{-Pyridyl})$ citronengelbe Nadeln	95	182	–	1760 (A) 1705 (s)
 orange Prismen	69 ¹⁶⁾	249	(in Acetonitril) 217,5 (24100) 274 (28430) 419 (2590)	1785 (g) 1720 (s)

¹⁵⁾ Zur Umsetzung der Phenylendiamine mit dem Anhydrid IV vgl. nachstehende Bemerkungen (S. 2233 und 2234).

¹⁶⁾ In *o*-Dichlorbenzol als Lösungsmittel.

Tabelle 2. Bruttoformeln, Molekulargewichte und Mikroanalysen der dargestellten Imide III

R Bruttoformel	Mol.- Gewicht	Berechnete Werte Gefundene Werte				
		% C	% H	% N	% S	% Hal.
-CH ₂ CH ₂ OH C ₈ H ₉ NO ₃ S ₂	231,28	41,54 41,63	3,92 4,02	6,06 6,00	27,72 28,22	— —
-(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂ C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₂	258,35	46,49 46,28	5,46 5,39	10,84 10,79	24,82 24,71	— —
-C ₆ H ₅ C ₁₂ H ₉ NO ₂ S ₂	263,32	54,73 54,79	3,45 3,34	5,32 5,37	24,35 24,48	— —
-C ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i>) C ₁₃ H ₁₁ NO ₂ S ₂	277,35	56,29 56,45	4,00 4,30	5,05 4,95	23,12 22,94	— —
-C ₆ H ₄ Cl(<i>p</i>) C ₁₂ H ₈ ClNO ₂ S ₂	297,77	48,40 48,34	2,71 2,78	4,70 4,77	21,53 21,50	11,91 12,06
<i>idem</i> (<i>o</i>)	<i>do.</i>	48,33	2,77	4,58	21,37	11,50
-C ₆ H ₄ CF ₃ (<i>m</i>) C ₁₃ H ₈ F ₃ NO ₂ S ₂	331,32	47,12 47,11	2,43 2,44	4,23 4,30	19,35 19,93	17,20 17,65
-C ₆ H ₄ NO ₂ (<i>p</i>) C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₄ S ₂	308,32	46,74 46,72	2,61 2,69	9,09 9,15	20,80 20,75	— —
<i>idem</i> (<i>m</i>)	<i>do.</i>	46,66	2,67	9,02	20,69	—
-C ₆ H ₄ OCH ₃ (<i>p</i>) C ₁₃ H ₁₁ NO ₃ S ₂	293,35	53,22 53,06	3,78 4,01	4,78 4,67	21,86 21,65	— —
<i>idem</i> (<i>m</i>)	<i>do.</i>	53,18	3,88	4,85	22,23	—
<i>idem</i> (<i>o</i>)	<i>do.</i>	58,08	3,81	4,65	21,68	—
-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂ (2,5) C ₁₄ H ₁₃ NO ₄ S ₂	323,37	52,00 51,86	4,05 3,98	4,33 4,25	19,83 20,00	— —
-C ₆ H ₄ OH(<i>p</i>) C ₁₂ H ₉ NO ₃ S ₂	279,32	51,60 51,70	3,25 3,35	5,01 4,88	22,96 23,06	— —
<i>idem</i> (<i>m</i>)	<i>do.</i>	51,57	3,40	4,94	22,99	—
<i>idem</i> (<i>o</i>)	<i>do.</i>	51,55	3,19	5,00	22,87	—
-C ₆ H ₄ NH ₂ (<i>p</i>) C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S ₂	278,34	51,78 51,98	3,62 3,81	10,06 9,77	23,04 23,18	— —
<i>idem</i> (<i>m</i>)	<i>do.</i>	51,63	3,77	9,71	22,90	—
<i>idem</i> (<i>o</i>)	<i>do.</i>	52,11	3,34	9,83	23,30	—
-C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ (<i>p</i>) C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₂	306,39	54,88 54,74	4,61 4,69	9,14 9,10	20,93 20,68	— —

Tabelle 2 (Schluss)

R Bruttoformel	Mol.- Gewicht	Berechnete Werte		Gefundene Werte	
		% C	% H	% N	% S
-C ₆ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂ (p) C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂	334,44	57,46 57,88	5,42 5,37	8,38 8,30	19,17 18,95
-C ₆ H ₄ NHC ₆ H ₅ (p) C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₂	354,43	60,99 61,06	3,98 4,11	7,90 7,69	18,09 17,91
-C ₆ H ₄ NHCOC ₂ H ₅ (p) C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃ S ₂	320,37	52,48 52,56	3,77 3,84	8,74 8,64	20,01 20,15
	264,31	49,98 49,82	3,05 3,16	10,60 10,51	24,26 24,11
C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₂ S ₂					
	320,39	48,73 48,61	2,52 2,69	8,74 8,42	30,02 29,65
C ₁₃ H ₈ O ₂ N ₂ S ₂					

5,6-Dihydro-p-dithiin-2,3-dicarboximid (III, R = H): 5,65 g (0,03 Mol) Anhydrid wurden in 120 ml Äthanol verrührt, mit 6,95 g (0,09 Mol) Ammoniumacetat versetzt und 1/2 Std. unter Rückfluss gekocht. Man gab sodann 4,2 ml (0,06 Mol) 25-proz. Ammoniaklösung zu, kochte 1/2 Std., fügte abermals 2,1 g (0,03 Mol) 25-proz. Ammoniaklösung zu und kochte eine Stunde. Nach Eindringen auf ca. 30 ml liess man abkühlen und filtrierte: 3,2 g (0,017 Mol) Imid III (R = H), Smp. 216°, dünnenschichtchromatographisch rein (Benzol-Essigester 8:2, Silicagel). – Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand im Ölbad von 215° verschmolzen, bis die Gasentwicklung beendet war (ca. 20 Min.). Nach dem Abkühlen pulverisierte man die Masse und wusch mit wenig Wasser: 1,8 g (0,01 Mol) Imid, Smp. 215–216°, gemäss Dünnenschichtchromatogramm mit Spuren Anhydrid verunreinigt. – Zur Analyse wurde aus Äthanol umkristallisiert und im Vakuum sublimiert: Smp. 216°; UV.: λ_{max} (Äthanol): 249 nm ($\epsilon = 10\,290$), 403 nm ($\epsilon = 3200$); IR.-Banden (KBr): NH bei 3200 cm⁻¹ (mittel), CO bei 1750 (mittel) und 1705 cm⁻¹ (stark), C=C bei 1545 cm⁻¹ (mittel).

C₆H₅NO₂S₂ Ber. C 38,49 H 2,69 N 7,48 S 34,25%
(187,23) Gef. „ 38,38 „ 2,70 „ 7,49 „ 34,10%

Substituierte Imide III. – Allgemeine Vorschrift: 0,01 Mol Anhydrid wurde in 10 ml Äthanol suspendiert, mit einigen Tropfen Eisessig versetzt und erwärmt. Man fügt 0,01 Mol Amin in 5 ml Äthanol zu, kochte 1/2 Std. unter Rückfluss und liess erkalten, nötigenfalls auf 0 bis –10°. Das erhaltene Produkt wurde aus Äthanol, seltener aus Eisessig, umkristallisiert. Die Reinheitsprüfung erfolgte dünnenschichtchromatographisch (Benzol-Essigester 8:2, Silicagel). – Die Daten der dargestellten Imide sind in Tab. 1, die Analysenwerte in Tab. 2 wiedergegeben.

Bis-imide IX: Ihre Darstellung erfolgte analog zu denjenigen der Imide mit 0,02 Mol Anhydrid und 0,01 Mol Diamin. Bei den aliphatischen Diaminen wurden insgesamt 50 ml, bei den aromatischen 100 ml Äthanol als Lösungsmittel benutzt. – Die Daten der dargestellten Bis-imide sind in Tab. 3, ihre Analysenwerte in Tab. 4 zusammengestellt.

Imide aus den Phenylendiaminen: o-Phenylendiamin bildete mit dem Anhydrid nur das Monoimid; Bis-imid konnte nicht nachgewiesen werden. Das Reaktionsprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert.

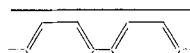
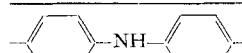
Mit m- und p-*Phenylendiamin* entstanden Mono- und Bis-imid nebeneinander. Die Rohprodukte wurden deshalb zuerst in heissem Benzol aufgenommen, das die Mono-imide löst, die derart vom schwerlöslichen Bis-imid befreit werden.

Das *Monoimid mit m-Phenylendiamin* wurde in Methylchlorid an neutralem Alox chromatographiert, aus Chloroform umkristallisiert und derart dünnsschicht-chromatographisch rein erhalten (Rf 0,40 mit Benzol-Essigester 8:2 auf Silicagel).

Das *Monoimid mit p-Phenylendiamin* wurde mehrfach aus Alkohol-Aceton umkristallisiert und enthielt danach nur noch Spuren des Bis-imids (Dünnsschichtchromatogramm auf Silicagel, Benzol-Essigester 8:2; Monoimid Rf = 0,40, Bis-imid Rf = 0,65).

Die *Bis-imide mit m- und p-Phenylendiamin* wurden aus Nitrobenzol umkristallisiert und anschliessend mit Benzol ausgekocht. Beide waren dünnsschicht-chromatographisch rein.

Tabelle 3. Aussehen, Ausbeute, Smp., Absorptionsbanden und IR.-Carbonylfrequenzen der dargestellten Bis-imide IX

R Aussehen	Ausbeute	Smp.	Absorptions- banden (Lsm) nm (ε)	Carbonyl- banden cm ⁻¹ (Intens.)
	%	°C		
$-(\text{CH}_2)_2-$ gelbe Nadelchen	70	245 Zers.	(Acetonitril) 259 (15600) 409 (4200)	1765 (g) 1710 (s)
$-(\text{CH}_2)_4-$ gelbe Nadelchen	80	246 Zers.	-	1760 (g) 1705 (s)
$-(\text{CH}_2)_6-$ gelbe Nadelchen	80	237 Zers.	-	1765 (g) 1705 (s)
 gelbe Prismen	54	> 300	(Acetonitril) 256 (24300) 414 (3600)	1765 (m) 1710 (s)
 gelbe Prismen	36	> 300	(Acetonitril) 242 (27690) 415 (5130)	1770 (m) 1710 (s)
 bräunlich-gelbe Nadeln und Drusen	73	> 340	-	1765 (g) 1710 (s)
 oranges Pulver ¹⁷⁾	74 ¹⁸⁾	356 Zers.	-	-

9,10-Dihydro-1,2H-p-dithiino[2',3':3,4]pyrrolo[1,2-a]perimidin-12-on (VI): 1,88 g (0,01 Mol) Anhydrid IV, 2 ml Eisessig und 1,58 g (0,01 Mol) 1,8-Diaminonaphthalin wurden in 40 ml Äthanol 40 Min. unter Rückfluss gekocht. Die erhaltene braungelbe Substanz (3,35 g) wurde in 40 ml Eisessig aufgenommen und unter Röhren 30 Min. unter Rückfluss gekocht, wobei die Farbe dunkelrot wurde; Ausbeute: 2,65 g (8,6 mMol = 86% d. Th.), dunkelrote Nadeln, Smp. 291°. - Zur Analyse

¹⁷⁾ Nach Umfällen aus Dimethylsulfoxid.

¹⁸⁾ Rohausbeute.

wurde aus Eisessig umkristallisiert: Smp. 293°. UV. unsichtbar: λ_{max} (Acetonitril): 223 nm ($\epsilon = 58700$), 252 (13650), 284 (16950), 334,5 (5050), 338 (5050), 350,5 (5130), 405 (13250), 496 (4800). IR. (KBr): CO-Bande bei 1720 cm⁻¹ (stark), C=N-Bande bei 1640 cm⁻¹ (mittel), C=C-Bande bei 1595 cm⁻¹ (mittel).

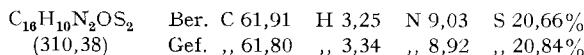
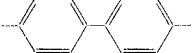
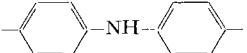


Tabelle 4. Bruttoformeln, Molekulargewichte und Analysenresultate der dargestellten Bis-imide IX

R Bruttoformel	Mol.-Gewicht	Berechnete Werte Gefundene Werte			
		% C	% H	% N	% S
-(CH ₂) ₂ - C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄ S ₄	400,49	41,98 42,06	3,02 3,16	6,99 6,96	32,02 32,09
-(CH ₂) ₄ - C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₄	428,54	44,84 44,83	3,76 3,93	6,54 6,37	29,92 29,24
-(CH ₂) ₆ - C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₄	456,60	47,35 47,37	4,41 4,52	6,13 6,18	28,09 27,99
 C ₁₈ H ₁₂ N ₂ O ₄ S ₄	448,53	48,20 48,35	2,70 3,00	6,24 6,30	28,59 28,61
<i>idem (m)</i>	<i>do.</i>	48,15	2,66	6,20	28,39
 C ₂₄ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₄	524,62	54,94 54,77	3,07 3,17	5,34 5,16	24,44 24,60
 C ₂₄ H ₁₇ N ₃ O ₄ S ₄	539,64	53,41 52,88	3,18 3,34	7,79 7,60	23,76 23,66

Herrn W. MANSER (Organisch-chemisches Laboratorium der ETH Zürich, Mikroanalytische Abteilung) danke ich für die Durchführung der Mikroanalysen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. BÄHR, G. SCHLEITZER & H. BIELING, Chem. Technik 8, 597 (1956); G. BÄHR & G. SCHLEITZER, Chem. Ber. 90, 438 (1957); neuere Untersuchungen: H. E. SIMMONS, D. C. BLOMSTROM & R. D. VEST, J. Amer. chem. Soc. 84, 4756 (1962).
- [2] W. WOLF, E. DEGENER & S. PETERSEN, Angew. Chem. 72, 963 (1960).
- [3] U.S. Pat. 3088968 (DUPONT, Prior. 9.5.1960).
- [4] E. MERIAN, Angew. Chem. 72, 766 (1960).
- [5] M. KLESSINGER & W. LÜTTKE, Tetrahedron 19, Suppl. 2, 315-335 (1963).
- [6] R. PUMMERER & H. FIESSELMANN, Liebigs Ann. Chem. 544, 206 (1940); R. PUMMERER & E. STIEGLITZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 75, 1072 (1942); R. PUMMERER & F. REUSS, Chem. Ber. 80, 242 (1947).
- [7] G. SCHEIBE, H. DÖRFLING & J. ASSMANN, Liebigs Ann. Chem. 544, 240 (1940).
- [8] R. WIZINGER, Chimia 15, 89 (1961).
- [9] G. BÄHR & G. SCHLEITZER, Chem. Technik 8, 1774 (1956).