

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ORGANISCHE SCHWEFEL VERBINDUNGEN XXXV. BILDUNG VON SCHWEFELHETEROCYCLLEN BEI THERMO- UND PHOTOREAKTIONEN VON DERIVATEN DER DIPHENYLDISULFID-2,2'-DICARBONSÄURE

Bernd Kohn^a; Klaus Praefcke^a; Christian Welchsel^a

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin 12, Deutschland

To cite this Article Kohn, Bernd , Praefcke, Klaus and Welchsel, Christian(1979) 'ORGANISCHE SCHWEFEL VERBINDUNGEN XXXV. BILDUNG VON SCHWEFELHETEROCYCLLEN BEI THERMO- UND PHOTOREAKTIONEN VON DERIVATEN DER DIPHENYLDISULFID-2,2'-DICARBONSÄURE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 7: 2, 211 – 215

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647908077469

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647908077469>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ORGANISCHE SCHWEFELVERBINDUNGEN XXXV.¹ BILDUNG VON SCHWEFELHETEROCYCLLEN BEI THERMO- UND PHOTOREAKTIONEN VON DERIVATEN DER DIPHENYLDISULFID-2,2'-DICARBONSÄURE

BERND KOHNE, KLAUS PRAEFCKE* und CHRISTIAN WEICHSEL

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135,
D-1000 Berlin 12, Deutschland*

(Received November 21, 1978)

The unexpected formation of the sulfur containing heterocycles (8), (9), (10), (11), (15) and further compounds (3a, b and 12) in several thermo- and photoinduced reactions of derivatives of the 2,2'-dithiodibenzoic acid is reported. The thioxanthone derivative (15) is formed by uv irradiation of the new bis-thiol ester (7a) in a novel type of aromatic photosubstitution reaction. The interesting unknown 1,2-dithiocin derivative (14) is not obtained in this photoreaction of (7a). Some aspects of the mass spectrometric behavior of the bis-thiol ester (7a) are discussed.

EINFÜHRUNG

Als charakteristische Photoreaktion der Arylselenol- und Arylthioester insbesondere von aromatischen Seleno- und Thiocarbonsäuren hat sich deren leicht eintretende α -Spaltung erwiesen,^{2–6} an die sich im Unterschied zur Photochemie von O-Arylestern^{7,8} jedoch nicht oder nur selten die Bildung von schwefel- resp. selenanalogen Photo-Fries-Produkten anschließt. Stattdessen entstehen in typischen und präparativ interessanten Folgereaktionen, die durch Substituenten (Donatoren resp. I-Akzeptoren) in Position 2 des Aroyl-Teiles dieser Selenol- und Thioester lenkbar sind, entweder aromatische Aldehyde und Benzile oder annelierte Carbo- bzw. Heterocyclen.^{2–5}

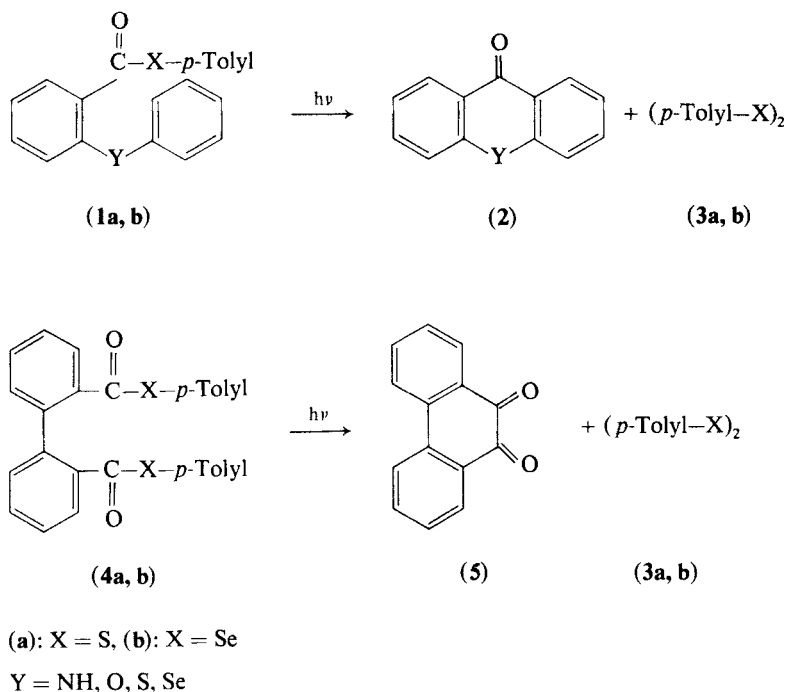
Besonders glatt sind diese carbo- und heterocyclischen Verbindungen photochemisch in hohen Ausbeuten zugänglich, wenn den durch α -Spaltung der Thiol- und Selenolester gebildeten Aroyl-Radikalen mit Hilfe einer geeigneten Nachbargruppe in ortho-Stellung intern die Möglichkeit zur Stabilisierung durch Cyclisierung geboten wird,^{9–11} wie die Beispiele der Sechsringbildungen in Schema 1 demonstrieren.

Angeregt durch die UV-Bestrahlungsergebnisse der Verbindungen (1) und (4) hat uns die Frage interessiert, ob das bislang unbekannte, in der Literatur aber bereits diskutierte 1,2-Dithiocin-Derivat (14)¹² aus den in Analogie zu (4) für

geeignet erscheinenden Bis-thiol- und Bis-selenolestern (7a) und (7b) auf photochemischem Wege erstmalig darstellbar ist.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur Klärung vorstehender Frage haben wir versucht, die Bis-ester (7a) und (7b) erstmalig zu synthetisieren (Schema 2), was uns jedoch nur bei (7a) in 18-proz. Ausbeute gelungen ist. Die Umsetzung des Bis-säurechlorides (6) mit Paratolylselenolato-magnesiumbromid hat dagegen nicht den Bis-selenolester (7b), sondern ein Substanzgemisch geliefert, in dem durch DC-Vergleich mit authentischem Material¹³ das Trithiacyclododecin-Derivat (9) nachweisbar ist. Die säulenchromatographische Aufarbeitung hat das Diselenid (3b), den Selenolester (12), sowie die Heterocyclen (10) und (11) in Substanz ergeben. Die Konstitutionen der isolierten Reaktionsprodukte (3b),¹⁴ (10)¹⁵ und (11)¹⁶ beruhen auf Schmelzpunkts- und Spektrenvergleichen mit authentischen Materialien. Weitere Belege für das 1,5-Dithiocin-Derivat (10) und das 1,2-Benzothiaselenol-Derivat (11) liegen durch Hydrolyse in Thiosalicylsäure (13) resp. durch Deselenierung von (11) mit Kupferpulver in siedendem Xylol unter Bildung von (10) vor; letztere Reaktion ist analog der Überführung¹⁷ von (8) in (10), die beide via (16) verlaufen dürften, das, einmal



SCHEMA 1

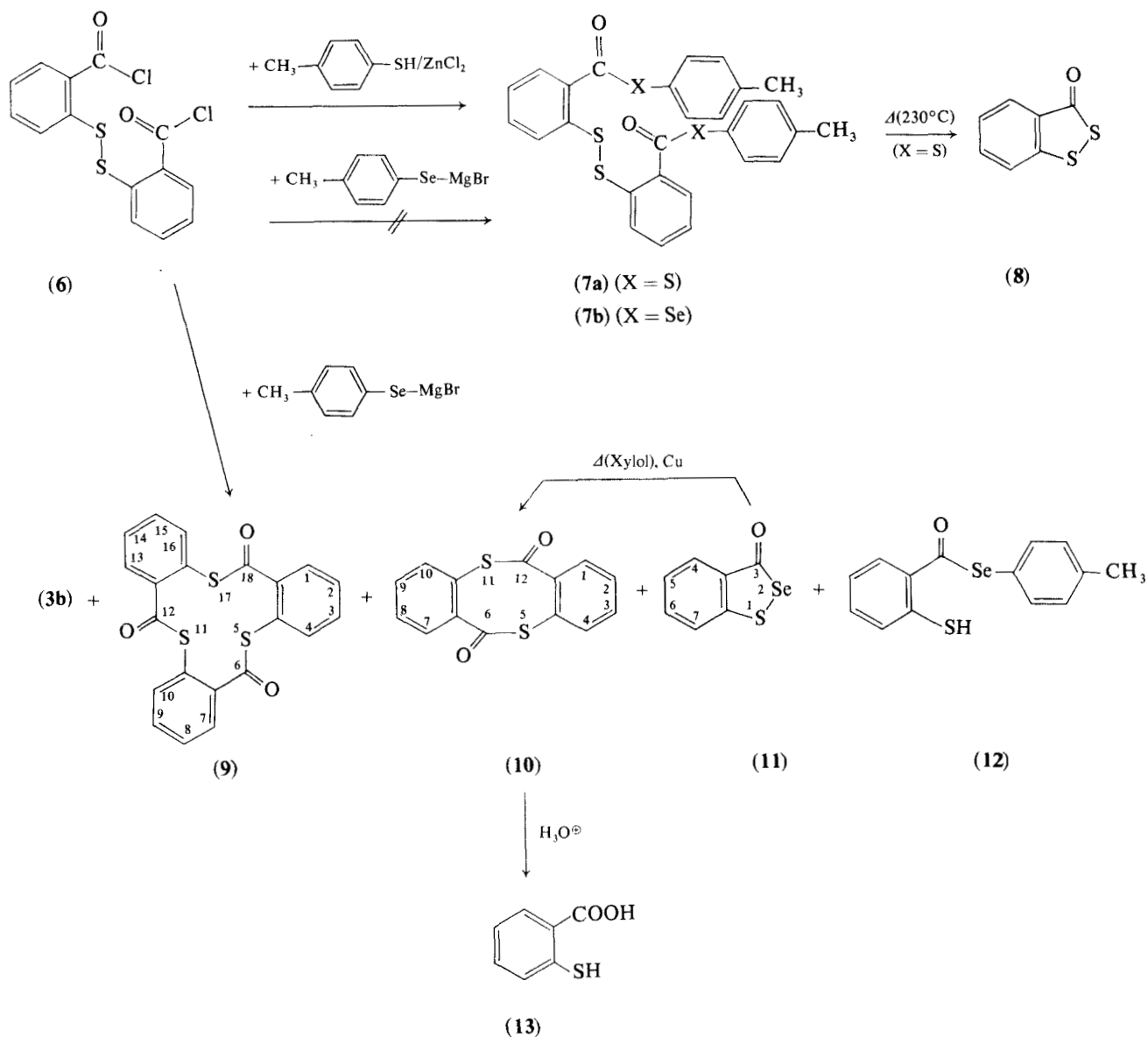
gebildet, selektiv zu (10) dimerisiert.¹² Die Struktur des neuen, gelben Selenolesters (12) basiert auf spektroskopischen Daten und einer korrekten Massenfeinbestimmung. Wir halten es für denkbar, daß (16) gemeinsamer Vorläufer für die Reaktionsprodukte (9–12) sein könnte, ohne allerdings eine plausible Erklärung für dessen intermediäre Bildung aus dem Bis-säurechlorid (6) unter den angewendeten Bedingungen geben zu können.

UV-Bestrahlungen (Schema 3) des Bis-thioesters (7a) in Benzol haben nicht den unbekannten Heterocyclus (14), Dibenzo[b,f][1.2]dithiocin-11.12(11H.12H)-dion, durch α -Spaltungen beider Thiolesterfunktionen und nachfolgende *interne* Kombination beider Aroyl-Radikale unter Achtringbildung geliefert [(Weg a), Schema 3]. Ebenso wenig sind Stabilisierungsprodukte der denkbaren Bestrahlungszwischenstufen (16a–c) aufgetreten [(Weg b), Schema 3], z.B. nicht das 1.5-Dithiocin-Derivat (10) infolge bekannter, selektiver Dimerisierung von (16),¹² dessen Genese durch Homolysen *beider* in (7a) vorliegenden photolabilen Gruppierungen (Thiolesterfunktionen^{3–6} und Disulfidbrücke¹⁸) erfolgen müßte. Das intermediäre Auftreten von (16) kann weiterhin ausgeschlossen werden, da UV-Bestrahlungen des Bis-thioesters (7a) in Benzol unter Zusatz des Dienophils Tolan kein 2.3-Diphenyl-1-thiochromon durch Abfangen der

denkbaren Thioxoketenzwischenstufe (16a) geliefert haben.

Unerwartet reagiert nun der Bis-thiolester (7a) bei UV-Bestrahlung in Benzol durch Quarz nach (Weg c) des Schemas 3 unter Bildung des Disulfides (3a) und von 2-Methyl-thioxanthon (15) als einzige charakterisierbare Photoprodukte. (15) ist hier in einer neuartigen aromatischen Photosubstitution des 2-ständigen Thiocarboxylphenyl*disulfid*-Teilstückes des Bis-thioesters (7a) gegen *S-p*-Tolyl aus der zweiten Thiolester-Gruppierung und anschließender Cyclisierung entstanden. Diese neue Photoreaktion ist somit in die Reihe der von uns gefundenen photoinduzierten Thiolester-Thioxanthon-Umwandlungen^{3,4} einzuordnen. Es handelt sich weiterhin um das zweite Beispiel einer solchen Transformation, in der eine sulfidische sp^2C-S -Bindung photochemisch gespalten und an der eine Photosubstitution (hier: Disulfid-Funktion gegen *S*-Aryl) erfolgt ist. Im ersten Beispiel liegt eine Photosubstitution von *S*-Aryl gegen *Se*-Aryl vor.⁵

Nach der Diskussion des photochemischen Verhaltens des Bis-thioesters (7a) sei bemerkt, daß in dessen Massenspektrum in 3-proz. Intensität ein Ion der Masse 272 registriert worden ist, das die Struktur von (14) oder (10) haben könnte. Das Vorliegen von (10) als Ion würde allerdings mit einer Umlagerungsreaktion verbunden sein. Der

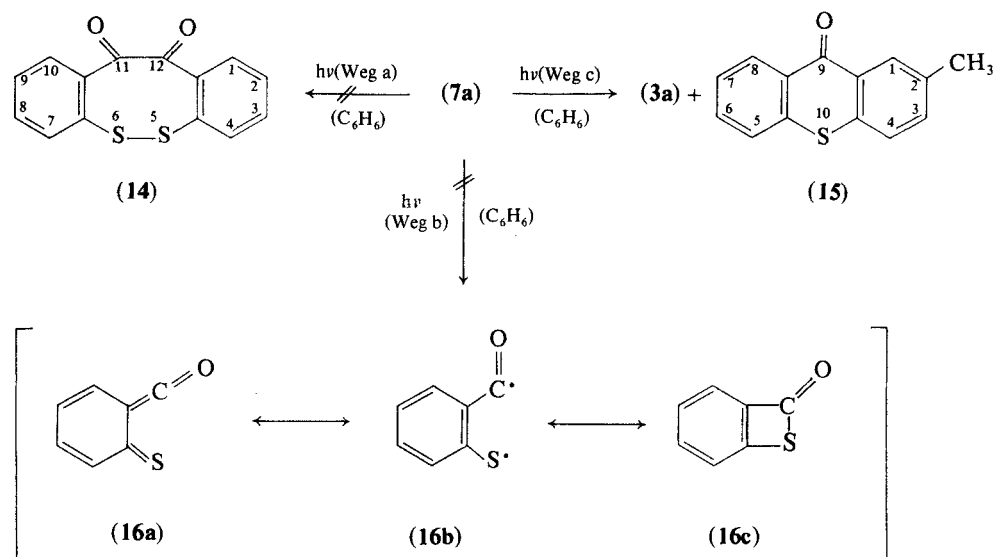


SCHEMA 2

Basispeak des Massenspektrums von (7a) mit m/e 136 (16^+) deutet darauf hin, daß die photochemisch nicht beobachtete Reaktion (7a) \rightarrow (16) im Massenspektrometer eintritt. Der Peak m/e 168 (Intensität: 5%) entspricht der Masse des 3H-1,2-Benzodithiol-3-ons¹⁹ (8), das sich ebenso in der Schmelzprobe von (7a) durch DC nachweisen läßt (Schema 2), im Unterschied zu (15), welches nur photochemisch aus dem Bis-thiolester (7a) erhalten worden ist (Schema 3).

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte: Büchi SMP 20 oder Kupferblock, unkorrigiert; IR-Spektren: Beckman IR9; MS-Spektren: Varian MAT CH7 oder MAT 711/Spectroscopy 100 MS. Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300 μA bzw. 800 μA für eine Massenfeinbestimmung (11) (Auflösungsvermögen 10^4 bei 10% Tal-Definition), Temperatur der Ionenquelle 240°C , direkte Probenzufuhr, Angaben der jeweiligen Verdampfungstemperaturen in Klammern; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian HA 100 oder EM 360, Tetramethylsilan als inneren Standard. Die Elementaranalysen wurden in unserem Institut von Frau Dr. U. Faass mit einem Hewlett-Packard HP 185 ausgeführt.



SCHEMA 3

Diphenyldisulfid-2,2'-bis(thiocarbonsäure-S-p-tolylder) (**7a**): 34,3 g (0,1 mol) Diphenyldisulfid-2,2'-dicarbonsäuredichlorid (**6**) (Schmp. 156–158°C, Lit. 20: Schmp. 153–154°C) wurden in 150 ml wasserfreiem Petrolether (110–140°C) mit 24,8 g (0,2 mol) *p*-Thiokresol versetzt und nach Zugabe von 5 g Zinkchlorid bis zur Beendigung der Gasentwicklung unter Rückfluß gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung konnte man 9,3 g (18%) (**7a**) isolieren. Schmp. 222–226°C (Zers., sandfarbenes Pulver aus Dimethylsulfoxid). IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1650 cm^{-1} . MS (180°C): Kein Molpeak, m/e (%) = 395 (3) $\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7\text{S}$, 272 (3) $\text{M} - 2 \text{C}_7\text{H}_7\text{S}$, (32) $\text{M}/2$, 168 (5) $\text{C}_7\text{H}_4\text{OS}_2$, 136 (100) $\text{M}/2 - \text{C}_7\text{H}_7\text{S}$, 124 (65), 123 (59) $\text{C}_7\text{H}_7\text{S}$, 108 (63) $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$, 91 (60) C_7H_7 .

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_4$ (518,7) Ber. C 64,83 H 4,28
Gef. C 64,59 H 4,26

Bildung von 3H-1,2-Benzodithiol-3-on (8) durch Thermolyse von (7a): In einer Schmelzpunktskapillare wurde (**7a**) fünf Minuten auf 230°C erhitzt. Nach Aufnahme dieser Schmelzprobe in Aceton zeigte ihre DC an Kieselgel 60 F 254 (DC-Alurolle, Merck) mit einer Mischung aus Chloroform/Petrolether (30–70°C) 1:1 als Laufmittel im Vergleich zu authentischem Material¹⁹ die Existenz von 3H-1,2-Benzodithiol-3-on (**8**) als einzigem, charakterisierbarem Thermolyseprodukt an. 2-Methyl-thioxanthon (**15**) lag in dieser Schmelzprobe nicht vor.

Umsetzung von (6) mit Paratolylselenolato-magnesiumbromid: Analog bekannter Verfahren²¹ erhielt man aus 19,84 g (116 mmol) 4-Bromtoluol, 2,82 g (0,116 g-Atom) Magnesiumspäne und 8,32 g (0,105 g-Atom) schwarzem, fein gepulvertem, über konz. Schwefelsäure getrocknetem Selen in 200 ml wasserfreiem Ether nach Zugabe von 19,9 g (58 mmol) (**6**), üblicher Aufarbeitung²¹ und Eindampfen der resultierenden rotbraunen Lösung im Vakuum am Rotavapor unter Erwärmen auf 50°C 20,4 g rotbraunes Öl, in dem mittels DC (s. Thermolyse von

7a, weiter oben) im Vergleich mit authentischem Material *6H.12H.18H - Tribenzo[b,f,j][1.5.9] - trithiacyclododecin - 6.12.18-trion*¹³ (**9**) nachweisbar war.

Die SC dieses Rohöles an 500 g Kieselgel (\varnothing 0,15 bis 0,3 mm, Säuleninnendurchmesser: 5,5 cm) lieferte unter Elution mit nachstehender Menge Chloroform/Petrolether (30–70°C) 2:1 folgende charakterisierbaren Reaktionsprodukte: (1) mit 750 ml 10,6 g (60%) *Di(p-tolyl)diselenid* (**3b**). Schmp. 45–46°C (Lit. 14: 47°C); (2) mit weiteren 1,2 l und nach Umlösen des hierin enthaltenen Materials aus Ether/Petrolether (30–70°C) 2,2 g Konglomerat, das mechanisch in hellgelbe Nadeln und grobe, orange Kristalle getrennt werden konnte. Zweimaliges Umlösen der orangenen Kristalle ergab 260 mg (1,2%, bez. auf eingesetztes Selen) *3H-1,2-Benzothiaselenol-3-on* (**11**), Schmp. 81–82°C (Lit. 16: 82–84°C); IR (CHCl_3): $\nu_{\text{C=O}}$ 1675 cm^{-1} . MS (Raumtemp.): m/e (%) = 216 (100) M^+ , 188 (30) $\text{M} - \text{CO}$, 136 (27) $\text{M} - ^{80}\text{Se}$, 108 (98) $\text{M} - \text{COSe}$, 104 (47) $\text{M} - \text{SSe}$, 76 (27).

$\text{C}_7\text{H}_4\text{OSSe}$ (216,2) Ber. C 39,08 H 1,87 S 14,90
Gef. C 38,79 H 2,08 S 14,96

Nach zweimaligem Umlösen der oben isolierten hellgelben Nadeln aus Petrolether (30–70°C) erhielt man 630 mg (2%, bez. auf eingesetztes Selen) *2-Mercaptoselenobenzoessäure-Se-p-tolylder* (**12**), Schmp. 88,5–89°C; IR (CHCl_3): ν_{SH} 2570, $\nu_{\text{C=O}}$ 1673 cm^{-1} . MS (Raumtemp.): m/e (%) = 308 (4) M^+ , 172 (50) $\text{M} - \text{C}_7\text{H}_4\text{OS}$, 137 (98) $\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7\text{Se}$, 136 (46) $\text{M} - \text{C}_7\text{H}_8\text{Se}$, 109 (25) $\text{C}_6\text{H}_3\text{S}$, 108 (29) $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$, 91 (100) C_7H_7 ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7,94–8,07 (m; 1H, Ar–H), 7,04–7,52 (m; 7H, Ar–H), 4,50 (s; 1H, SH), 2,40 (s; 3H, CH_3); das Signal bei δ = 4,50 verschwindet bei Messung in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ nach Schütteln mit D_2O ;

Molmasse ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OSSe}$): Ber. 307,9774
Gef. 307,9786;

(3) schließlich wurden mit 1,35 l und nach Umlösen des hierin enthaltenen Materials aus Methylenchlorid/Petrolether (30–70°C) 3,06 g (19%, bez. auf **6**) 6*H*.12*H*-Dibenzo[*b,f*][1,5]-dithiicin-6,12-dion (**10**) erhalten. Schmp. 187,5–189°C (Lit. 13: Schmp. 176–177°C; Lit. 17: Schmp. 183°C); IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1668, 1682 cm^{-1} ; die Diskussion des Massenspektrums, das eine interessante Sauerstoff-Transfer-Reaktion und CO_2 -Eliminierung aufweist, erfolgt an anderer Stelle.²² Die saure Hydrolyse¹⁷ des so erhaltenen (**10**) lieferte Thiosalicylsäure (**13**), wie durch DC-Vergleich mit authentischer Probe gezeigt wurde.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$ (272,4) Ber. C 61,74 H 2,96
Gef. C 61,93 H 3,10

Darstellung von (10) durch Deselenierung von (11) mit Kupferpulver: Analog einer Vorschrift zur Desulfurierung¹⁷ von 3*H*-1,2-Benzo-dithiol-3-on (**8**) unter Bildung von (**10**) wurden 0,6 g (2,8 mmol) (**11**) mit 0,64 g (0,01 g-Atom) Cu-Pulver (Kupfer, feinstes Pulver, Riedel-de-Haën) in 25 ml wasserfreiem Xylol 2 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß refluxiert. Die Aufarbeitung ergab 0,34 g farbloses Material, das aus Ethanol umgelöst wurde und nach SC an 50 g Kieselgel (\varnothing 0,15 bis 0,3 mm; Säuleninnendurchmesser: 1 cm) unter Elution mit Chloroform/Petrolether (30–70°C) 2:1 70 mg (19%) (**10**) lieferte. Schmp. 184,5–186°C. Schmp., IR- und DC-Vergleiche mit (**10**) als (**6**), s. weiter oben.

UV-Bestrahlungen von (7a) und Isolierung von Di(p-tolyl)-disulfid (3a) und 2-Methyl-thioxanthon (15): 0,005 mol (**7a**) wurden in 1 l wasserfreiem Benzol (reinst der Firma E. Merck, über natrium destilliert) gelöst, 20 Minuten mit Reinststickstoff gespült und mit einer Quecksilberhochdrucklampe des Typs Philips HPK 125 W durch einen wassergekühlten Lampentauchschacht aus Quarz unter stationärer Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren bestrahlt.

1) **Ohne Zusatz:** 2,59 g (0,005 mol) (**7a**), die 74 Stdn. bestrahlt wurden, lieferten nach Abtrennen von 800 mg unumgesetztem (**7a**) und polymerem (?) Material ein gelbes Öl, dessen SC an 200 g Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe I, Säuleninnendurchmesser: 2,5 cm) unter Elution mit 14 l Benzol/0,25% Ether folgende Produkte ergab: (1) 400 mg (47%, bez. auf umgesetztes **7a**) (**3a**), Schmp. und Misch.-Schmp. 46°C (Lit. 23: Schmp. 47°C); (2) 290 mg (37%, bez. auf umgesetztes (**7a**) und unter der Annahme, daß aus (**7a**) nur 1 Äquivalent **15** entstehe) (**15**), Schmp. 118–119°C (sintern ab 100°C, klare Schmelze bei 123°C; Lit. 24: "Schmp. bei 123°C unter vorherigem Erweichen"), IR-, MS- und ^1H -NMR-Spektren dieses Photoproduktes sind identisch mit denen authentischen Materials synthetisiert nach F. Mayer;²⁴ (3) 50 mg nicht charakterisiertes Öl.

2) **In Gegenwart von Tolan:** 2,59 g (0,005 mol) (**7a**) und 3,56 g (0,02 mol) Tolan, die 90 Stdn. bestrahlt wurden, lieferten eine Lösung, in der nach DC im Vergleich zur ersten Bestrahlung (s. oben) neben (**3a**) und (**15**) keine weiteren Photoprodukte enthalten waren. Durch vorstehend beschriebene SC erhält man (1) 3,73 g einer Mischfraktion aus Tolan und (**3a**) (DC-Vergleiche), (2) 1,78 g gelbes Öl, aus dem durch erneute SC 405 mg (36%, unter der Annahme, daß aus **7a** nur 1 Äquivalent **15** entstehe) (**15**) isolierbar waren, Charakterisierung wie vorstehend.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Vorhaben: Pr 116/2 und 5), der Technischen Universität Berlin (Projekt: FPS 5/3) und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, sei für finanzielle Förderungen gedankt. B. Kohne dankt der Hermann-Schlosser-Stiftung, Frankfurt am Main, für ein Stipendium.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- XXXIV. Mitteilung: C. Bak und K. Praefcke, *Chemiker-Ztg.* **102**, 456 (1978). Gleichzeitig XI. Mitteilung über Organische Selenverbindungen und XXVII. Mitteilung über Organische Photochemie; X. resp. XXVI. Mitteilung s. Lit. 2.
- J. Martens und K. Praefcke, *J. Organometall. Chem.*, im Druck.
- R. Lüdersdorf, J. Martens, B. Pakzad und K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1992 sowie ebenda **1978**, 2107.
- C. Bak und K. Praefcke, *Z. Naturforsch.* **33b**, 106 (1978) und dort zitierte Literatur.
- K. Praefcke und D. Schmidt, *J. Heterocycl. Chem.* **16** (1979), im Druck.
- J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, *Chemiker-Ztg.* **102**, 108 (1978).
- D. Belluš, *Adv. Photochem.* **8**, 109 (1971).
- M. Pfau und M. Julliard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, 785.
- J. Martens, K. Praefcke und U. Schulze, *Synthesis* **1976**, 532.
- J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1717 (1976); Bezgl. der Bildung von 1,2-Cyclopentandion durch Photolyse des S,S'-Glutarsäure-bis[O-ethyl-dithiokohlensäureanhydrid]es siehe D. H. R. Barton, M. V. George und M. Tomoeda, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1967.
- K. Praefcke *et al.*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- O. L. Chapman und C. L. McIntosh, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 7001 (1970).
- W. Baker, A. S. El-Nawawy und W. D. Ollis, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3163.
- F. Taboury, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **35**, 668 (1906), dort S. 671.
- R. Anschütz und E. Rhodius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47**, 2733 (1914) sowie Lit. 13.
- Amer. Cyanamid Co. (Erf. E. Klingsberg), US-Pat. 3511853 (12. Mai 1970) [*Chem. Abstr.* **73**, 66589 n (1970)].
- M. A.-F. Elkaschaf, F. M. E. Abdel-Megeid und A. A. Elbarbary, *Tetrahedron* **30**, 4113 (1974).
- U. Schmidt, A. Müller und K. Markau, *Chem. Ber.* **95**, 406 (1964).
- S. Smiles und E. W. McClelland, *J. Chem. Soc.* **121**, 86 (1922); J. Faust und R. Mayer, *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 150 (1965).
- R. List und M. Stein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **31**, 1648 (1898), dort S. 1670.
- G. Heppke, J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, *Angew. Chem.* **89**, 328 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 318 (1977).
- B. Kohne, K. Praefcke und H. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **34b** (1979), im Druck.
- F. M. Dawson, A. Mcl. Mathieson und J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1948**, 322.
- F. Mayer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43**, 584 (1910).