

Beiträge zur Chemie  $\alpha$ -substituierter Sulfide

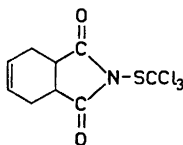
## VII\*. Potentiell fungizide Verbindungen: Trichlormethylarylsulfide

ALEXANDER SENNING und SVEN-OLOV LAWESSON

*Laboratorium für Organische Chemie, Chemisches Institut der Universität Uppsala, Uppsala, Schweden*

In Fortführung unserer Arbeiten über potentiell fungizide Verbindungen, die die Trichlormethylmercaptogruppe enthalten<sup>1</sup>, wurden siebzehn Methylarylsulfide mit jeweils drei Mol Chlor umgesetzt. Wir erhielten ein bekanntes und elf neue Trichlormethylarylsulfide sowie ein bekanntes und ein neues Chlormethylarylsulfid (in diesen beiden Fällen behinderten *ortho*ständige Substituenten die Chlorierung). Bei der Chlorierung von *o*-Bromthioanisol, *o*-Chlorthioanisol und 2-Methyl-6-*isopropyl*thioanisol wurden keine wohldefinierten Produkte erhalten. Als Ausgangsmaterial für die oben genannten Versuche wurden vier neue mono- bzw. dialkylierte Thioanisele durch Methylierung der entsprechenden Thiophenole dargestellt.

Die Tatsache, dass sich das 1952 von Kittleson<sup>2</sup> beschriebene N-Trichlormethylmercaptotetrahydrophthalimid (I) in der Praxis als Fungizid ausgezeichnet bewährte, hat ein reges Interesse für die vorher wenig untersuchten



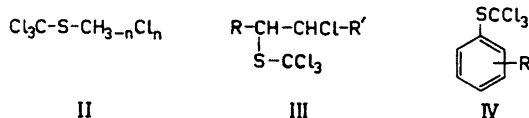
I Handelsname: Captan

Verbindungen, die eine Trichlormethylmercaptogruppe enthalten, hervorgerufen. Auch die einige Jahre später entdeckte krebshemmende Wirkung einiger N-Trichlormethylmercaptokarbonsäureimide bzw. -sulfonamide<sup>3-5</sup> dürfte in diesem Zusammenhang eine Rolle spielen. Im Laufe der letzten zehn Jahre wurde Trichlormethansulfenylchlorid (das bei der Darstel-

\* VI. Mitteilung siehe Literaturzitat (26). VIII. Mitteilung: Senning, A. und Lawesson, S.-O. *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 1203.

lung des Captans mit Tetrahydrophthalimid umgesetzt wird) systematisch mit H-aziden Verbindungen zur Umsetzung gebracht (z.B. Karbonsäureimide, Sulfonamide, Phenole, N-Hydroxyimide, Arylsulfinsäuren, Mercaptane; vgl. Sosnosvks Übersichtsartikel<sup>6</sup>), wobei zahlreiche Substanzen erhalten wurden, die eine mehr oder weniger ausgeprägte fungizide Wirkung zeigten.

Von den Verbindungen, bei denen die Trichlormethylmercaptogruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, sind sowohl Trichlormethylalkyl- als auch Trichlormethylarylsulfide bekannt, wenn auch verhältnismässig wenig untersucht. Aliphatische Verbindungen vom Typ II wurden bei der Chlorierung des Dimethylsulfids erhalten<sup>7-10</sup>, während die Anlagerung von Trichlormethansulfenylchlorid an Doppelbindungen (katalysiert durch ultraviolettes Licht oder durch organische Peroxyde) zu Verbindungen vom Typ III führt<sup>11-14</sup>. Die letzteren sind als Fungizide und Insektizide patentiert worden.

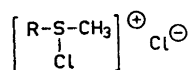


Die Trichlormethylarylsulfide (IV), eine Verbindungsklasse, die um 1910 von Zincke und Mitarbeitern entdeckt wurde<sup>15-17</sup>, werden in der Literatur nur sporadisch erwähnt<sup>1,10,18-22</sup>.

Orwoll<sup>18</sup> postulierte Trichlormethylarylsulfide als Zwischenstufe bei der von ihm gefundenen Darstellung von Thiophosgen aus Trichlormethansulfenylchlorid in Gegenwart von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Friedel-Crafts-Katalysatoren. Egen<sup>19</sup>, dem die Synthese von Trichlormethylarylsulfiden mit Hilfe von Trichlormethansulfenylchlorid unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Reaktion misslang, untersuchte den Einfluss von Substituenten auf die fungistatische und kontaktinsektizide Wirkung der Trichlormethylarylsulfide (hauptsächlich an *parasubstituierten* Verbindungen). Böhme und Gran<sup>10</sup> überprüften die allgemein angezweifelte Beschreibung des Trichlormethylphenylsulfids von Sanna und Stefano<sup>20</sup> und wiesen die Unhaltbarkeit dieser Angaben nach. Yagupolsky und Marenets<sup>21,22</sup> erhielten bei der Darstellung von Trifluormethylmercaptoverbindungen als Zwischenprodukte Trichlormethylarylsulfide. Senning und Lawesson<sup>1</sup> griffen kürzlich den in Egens Arbeit<sup>19</sup> aufgeworfenen Fragenkomplex wieder auf. Der Darstellung der Trichlormethylmercaptobenzoesäuren und -benzoesäureäthylester (IV, R = COOH bzw. COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) folgt jetzt die Beschreibung einer Reihe weiterer Trichlormethylarylsulfide, deren biologische Untersuchung (deren Ergebnisse an anderem Ort veröffentlicht werden) den Zusammenhang zwischen Substitution und biologischer Aktivität weiter beleuchten soll.

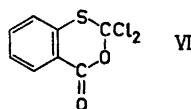
Die Synthese der Trichlormethylarylsulfide geht, wie erstmals von Zincke beschrieben, von den entsprechenden Methylarylsulfiden aus, die in einem organischen Lösungsmittel (z.B. Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Eisessig) mit freiem Chlor umgesetzt werden. Der erste Schritt dieser Reaktion ist die

Bildung der polaren Sulfidchloride (V), die, zum Teil spontan, zum Teil beim Erwärmen, in das  $\alpha$ -chlorierte Sulfid und Chlorwasserstoff zerfallen.



V

*Orthoständige* Substituenten können in gewissen Fällen die Chlorierung der Methylgruppe behindern oder auch eine Sekundärreaktion mit einem  $\alpha$ -Chloratom eingehen. Beim *o*-Nitrothioanisol und beim Pentachlorthioanisol lässt sich bei der Chlorierung in Tetrachlorkohlenstoff (Kp. 76,8°) jeweils nur ein Chloratom in die Methylgruppe einführen. *o*-Bromthioanisol und *o*-Chlorthioanisol ergeben (wie auch *o*-Methylmercaptobenzoessäureäthylester<sup>1</sup>) auch in Gegenwart eines Überschusses an Chlor Produkte mit einem niedrigeren Chlorgehalt als dem für das Trichlormethylarylsulfid berechneten, aus denen sich keine wohldefinierten Verbindungen isolieren lassen. Bei der Chlorierung der *o*-Methylmercaptobenzoessäure mit einem Überschuss an Chlor<sup>1</sup> beobachteten wir eine Zyklisierung, die zum 3,3-Dichlor-4-thia*isochroman*-1-on (VI) führte. Diesem Verbindungstyp haben wir eine nähere Untersuchung gewidmet, deren Ergebnisse an anderem Ort veröffentlicht wurden<sup>23-26</sup>.



VI

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Infrarotspektrogramme wurden mit einem Spektrographen Perkin-Elmer Modell 137 aufgenommen. Die Analysen wurden im Institut für Analytische Chemie der Universität Uppsala, im Institut für Medizinische Chemie der Universität Uppsala sowie von der Firma Alfred Bernhardt, Mülheim (Ruhr) ausgeführt. Alle chlorhaltigen Substanzen wurden in Schutzgasatmosphäre (N<sub>2</sub>) destilliert.

$\beta$ -Naphthylmethylsulfid und Pentachlorthioanisol wurden nach bekannten Methoden durch Alkylierung der käuflichen Merkaptoverbindungen dargestellt. Ebenfalls nach bekannten Methoden wurden dargestellt: *o*-Nitrothioanisol aus *o*-Chlornitrobenzol,  $\alpha$ -Naphthylmethylsulfid, *o*-Tolylmethylsulfid, *m*-Tolylmethylsulfid, *o*-Anisylmethylsulfid und *m*-Anisylmethylsulfid aus den entsprechenden Bromverbindungen sowie *m*-Nitrothioanisol, *o*-Bromthioanisol, *m*-Bromthioanisol, *o*-Chlorthioanisol und *m*-Chlorthioanisol aus den entsprechenden Aminen.

Bei der Darstellung von 4-*t*-Butylthioanisol, 2-Methyl-4-*t*-butylthioanisol, 2-*Isopropyl*thioanisol und 2-Methyl-6-*isopropyl*thioanisol gingen wir von den entsprechenden Thiophenolen aus, für deren kostenlose Überlassung wir der Firma Consolidation Coal Company, Library, USA (Dr. Neuworth) hiermit unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Die Thiophenole wurden in alkalischer wässriger Lösung unter Rühren eine halbe Stunde mit einem 10 %-igen Überschuss an Dimethylsulfat behandelt. Anschliessend wurde wie üblich aufgearbeitet.

4-*t*-Butylthioanisol. Ausgangsmaterial: 20,7 g (0,125 Mol) 4-*t*-Butylthiophenol. Zwischen 124°/13 mm und 125°/13 mm gingen 18,3 g Produkt (Rohausbeute 81 %) vom Schmelzpunkt 30°–33° über. Aus Petroläther umkristallisiert schmolz das 4-*t*-Butyl-

thioanisol (farblose Spiesse) zwischen 30° und 33°. (Gef. C 72,98; H 8,61; S 16,88. Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>S: C 73,27; H 8,94; S 17,78).

*2-Methyl-4-t-butylthioanisol*. Ausgangsmaterial: 21,0 g (0,117 Mol) 2-Methyl-4-t-butylthiophenol. Zwischen 125°/12 mm und 130°/12 mm gingen 18,2 g Produkt (Rohausbeute 82 %) über ( $n_D^{20}$  1,5459). 2-Methyl-4-t-butylthioanisol siedet bei 142°/30 mm und hat  $n_D^{20}$  1,5461. (Gef. C 74,96; H 9,39; S 16,62. Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>S: C 74,16; H 9,34; S 16,50).

*2-Isopropylthioanisol*. Ausgangsmaterial: 22,7 g (0,149 Mol) 2-Iso-propylthiophenol. Zwischen 116°/25 mm und 120°/25 mm gingen 21,6 g Produkt (Rohausbeute 87 %) über ( $n_D^{20}$  1,5589). 2-Isopropylthioanisol siedet bei 123°/30 mm und hat  $n_D^{20}$  1,5592. (Gef. C 71,64; H 8,32; S 19,52. Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>S: C 72,23; H 8,49; S 19,28).

*2-Methyl-6-isopropylthioanisol*. Ausgangsmaterial: 22,9 g (0,140 Mol) 2-Methyl-6-isopropylthiophenol. Zwischen 107°/13 mm und 109°/13 mm gingen 19,8 g Produkt (Rohausbeute 79 %) über ( $n_D^{20}$  1,5453). 2-Methyl-6-isopropylthioanisol siedet bei 109°/13 mm und hat  $n_D^{20}$  1,5412. (Gef. C 73,31; H 9,03; S 17,61. Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>S: C 73,27; H 8,94; S 17,78).

## Chlorierungsversuche

*Versuchsordnung*. In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler mit aufgesetztem Kalziumchloridrohr und Tropftrichter wurden 0,1 bis 0,2 Mol Methylarylsulfid in 50 bis 100 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und im Laufe von etwa 1/2 Stunde mit 0,3 bis 0,6 Mol Chlor, gelöst im kleinstmöglichen Volumen Tetrachlorkohlenstoff (für 0,6 Mol Chlor 500 ml), versetzt. Im allgemeinen entwickelte sich nach einigen Minuten unter Selbsterwärmung Chlorwasserstoff. Wenn alles Chlor zugegeben war und die spontane Chlorwasserstoffentwicklung aufhörte, wurde der Kohlbeninhalt auf einem Wasserbad bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung erwärmt (ca. 3 Stunden). Anschliessend wurde das Lösungsmittel abgezogen, zuletzt im Wasserstrahlvakuum, und das Produkt durch Vakuumdestillation oder Umkristallisieren gereinigt. Die Chlorierungsprodukte waren verhältnismässig stabil und wurden an der Luft und durch kaltes Wasser nur so langsam angegriffen, dass sie sich ohne allzu strenge Vorsichtsmassnahmen handhaben liessen.

*Chlormethyl-2-nitrophenylsulfid*. Ausgangsmaterial: 23,4 g (0,15 Mol) *o*-Nitrothioanisol und 35,5 g (0,50 Mol) Chlor. Rohausbeute 11,7 g = 38 % der Theorie (F: 89°–94°). Nach Umkristallisieren aus Petroläther und Essigester schmolz das Produkt zwischen 94° und 96°. Literatur<sup>27</sup>: F: 95°. Auch die Elementaranalyse war in Übereinstimmung mit der Zusammensetzung C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>ClNO<sub>2</sub>S.

*Trichlormethyl-3-nitrophenylsulfid*. Ausgangsmaterial: 33,8 g (0,2 Mol) *m*-Nitrothioanisol und 46,2 g (0,65 Mol) Chlor. Rohausbeute 29,8 g = 55 % der Theorie (F: 55°–63°). Nach mehrmaligen Umkristallisieren aus Petroläther schmolz die Substanz zwischen 71° und 73°. Literatur<sup>22</sup>: F: 73°–74°.

*Trichlormethyl-*o*-tolylsulfid*. Ausgangsmaterial: 27,6 g (0,2 Mol) *o*-Tolylmethylsulfid und 42,6 g (0,6 Mol) Chlor. Zwischen 88°/0,2 mm und 95°/0,2 mm gingen 44,5 g Produkt (92 % der Theorie) über ( $n_D^{20}$  1,5910). Trichlormethyl-*o*-tolylsulfid ist eine farblose Flüssigkeit, Kp. 92°/0,1 mm,  $n_D^{20}$  1,5912. (Gef. Cl 43,95; S 13,21. Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>S: Cl 44,03; S 13,27).

*Trichlormethyl-*m*-tolylsulfid*. Ausgangsmaterial: 27,6 g (0,2 Mol) *m*-Tolylmethylsulfid und 42,6 g (0,6 Mol) Chlor. Zwischen 99°/0,8 mm und 110°/0,8 mm gingen 35,2 g Produkt (73 % der Theorie) über ( $n_D^{20}$  1,5788). Trichlormethyl-*m*-tolylsulfid ist eine gelbe Flüssigkeit, Kp. 91°/0,2 mm,  $n_D^{20}$  1,5839. (Gef. Cl 44,19; S 12,82. Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>S: Cl 44,03; S 13,27).

*Trichlormethyl-4-t-butylphenylsulfid*. Ausgangsmaterial: 18,0 g (0,1 Mol) 4-t-Butylthioanisol und 21,3 g (0,3 Mol) Chlor. Zwischen 127°/0,4 mm und 132°/0,4 mm gingen 24,2 g (85 % der Theorie) Produkt vom Schmelzpunkt 30°–38° über. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther schmolz die Substanz (farblose feine Nadeln) zwischen 41° und 43°. (Gef. Cl 37,33; S 11,20. Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>S: Cl 37,50; S 11,30).

*Trichlormethyl-2-methyl-4-t-butylphenylsulfid*. Ausgangsmaterial: 14,9 g (0,077 Mol) 2-Methyl-4-t-butylthioanisol und 16,4 g (0,231 Mol) Chlor. Zwischen 123°/0,2 mm und 160°/0,8 mm gingen 17,5 g (71 % der Theorie) Produkt über ( $n_D^{20}$  1,5640). Trichlormethyl-2-methyl-4-t-butylphenylsulfid ist eine gelbe Flüssigkeit, Kp. 160°/0,8 mm.  $n_D^{20}$  1,5632. (Gef. Cl 35,76; S 10,57. Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>S: Cl 35,73; S 10,77).

*Trichlormethyl-2-isopropylphenylsulfid*. Ausgangsmaterial: 18,6 g (0,112 Mol) 2-Isopropylthioanisol und 23,9 g (0,336 Mol) Chlor. Zwischen 101°/0,8 mm und 112°/0,8 mm gingen 24,1 g (76 % der Theorie) Produkt über ( $n_D^{20}$  1,5748). Trichlormethyl-2-isopropylphenylsulfid ist eine gelbe Flüssigkeit, Kp. 110°/0,8 mm bis 112°/0,8 mm,  $n_D^{20}$  1,5748. (Gef. Cl 40,06; S 11,98. Ber. für  $C_{10}H_{11}Cl_3S$ : Cl 39,45; S 11,89).

*Chlorierung von 2-Methyl-6-isopropylthioanisol*. Aus dem Chlorierungsprodukt, das innerhalb eines grossen Siedintervalls überging, liess sich keine konstant siedende Fraktion gewinnen, deren Chlorgehalt einer wohldefinierten Zusammensetzung entsprach.

*Trichlormethyl-o-anisylsulfid*. Ausgangsmaterial: 30,8 g (0,2 Mol) o-Anisylmethylsulfid und 42,6 g (0,6 Mol) Chlor. Zwischen 110°/0,8 mm und 120°/0,8 mm gingen 39,8 g (72 % der Theorie) Produkt über ( $n_D^{20}$  1,5963). Trichlormethyl-o-anisylsulfid ist eine gelbe Flüssigkeit, Kp. 115°/1 mm,  $n_D^{20}$  1,5981. (Gef. Cl 40,49; S 12,12. Ber. für  $C_8H_7Cl_3OS$ : Cl 41,30; S 12,45).

*Trichlormethyl-m-anisylsulfid*. Ausgangsmaterial: 30,8 g (0,2 Mol) m-Anisylmethylsulfid und 42,6 g (0,6 Mol) Chlor. Zwischen 160°/0,2 mm und 166°/0,2 mm gingen 40,9 g (75 % der Theorie) über. Nach Umkristallisieren aus Äther und Petroläther schmolz das Trichlormethyl-m-anisylsulfid (mikrokristalline Agglomerate) zwischen 91° und 92°. (Gef. Cl 41,12; S 12,36. Ber. für  $C_8H_7Cl_3OS$ : Cl 41,30; S 12,45).

*Chlorierung von o-Chlorthioanisol*. Weder mit 3 Mol noch mit 4 Mol Chlor liess sich o-Chlorthioanisol zum Trichlormethyl-2-chlorphenylsulfid chlorieren. Das Chlorierungsprodukt, das sich bei der Destillation einheitlich verhielt, war eine hellgrüne Flüssigkeit, Kp. 144°/13 mm bis 145°/13 mm,  $n_D^{20}$  1,6053. (Gef. Cl 42,52. Ber. für  $C_7H_5Cl_3S$ : Cl 46,75; für  $C_7H_4Cl_2S$ : Cl 36,73).

*Trichlormethyl-3-chlorphenylsulfid*. Ausgangsmaterial: 31,6 g (0,2 Mol) m-Chlorthioanisol und 42,6 g (0,6 Mol) Chlor. Zwischen 111°/0,4 mm und 123°/0,4 mm gingen 41,2 g (79 % der Theorie) Produkt über ( $n_D^{20}$  1,5973). Trichlormethyl-3-chlorphenylsulfid ist eine hellgrüne Flüssigkeit, Kp. 104°/0,1 mm,  $n_D^{20}$  1,6013. (Gef. Cl 53,75; S 11,93. Ber. für  $C_7H_4Cl_3S$ : Cl 54,13; S 12,24).

*Chlormethylpentachlorphenylsulfid*. Ausgangsmaterial: 29,7 g (0,1 Mol) Pentachlorthioanisol und 21,3 g (0,3 Mol) Chlor. In diesem Fall trat keine spontane Chlorwasserstoffentwicklung auf. Der Kolbeninhalt wurde schon während des Zutropfens der Chlorlösung auf Wasserbadtemperatur gehalten. Rohausbeute 24,6 g = 74 % der Theorie (F: 118°–120°). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester schmolz das Chlormethylpentachlorphenylsulfid (silberglänzende Blättchen) zwischen 122° und 124°. (Gef. Cl 63,80; S 9,63. Ber. für  $C_7H_2Cl_5S$ : Cl 64,29; S 9,69).

*Chlorierung von o-Bromthioanisol*. Weder mit 3 Mol noch mit 4 Mol Chlor liess sich o-Bromthioanisol zum Trichlormethyl-2-bromphenylsulfid chlorieren. Das Chlorierungsprodukt, das sich bei der Destillation einheitlich verhielt, war eine gelbe Flüssigkeit, Kp. 125°/0,2 mm,  $n_D^{20}$  1,6270. (Gef. Cl 31,84. Ber. für  $C_7H_4BrCl_3S$ : Cl 34,71; für  $C_7H_3BrCl_2S$ : Cl 26,07).

*Trichlormethyl-3-bromphenylsulfid*. Ausgangsmaterial: 40,6 g (0,2 Mol) m-Bromthioanisol und 42,6 g (0,6 Mol) Chlor. Zwischen 123°/0,2 mm und 126°/0,2 mm gingen 49,8 g (82 % der Theorie) Produkt über ( $n_D^{20}$  1,6212). Trichlormethyl-3-bromphenylsulfid ist eine hellgrüne Flüssigkeit, Kp. 124°/0,4 mm,  $n_D^{20}$  1,6219. (Gef. Br 26,02; Cl 34,28; S 10,09. Ber. für  $C_7H_4BrCl_3S$ : Br 26,08; Cl 34,71; S 10,46).

*Trichlormethyl- $\alpha$ -naphthylsulfid*. Ausgangsmaterial: 34,8 g (0,2 Mol)  $\alpha$ -Naphthylmethylsulfid und 46,2 g (0,6 Mol) Chlor. Zwischen 169°/1 mm und 173°/1 mm gingen 47,0 g (85 % der Theorie) Produkt über ( $n_D^{20}$  1,6607). Trichlormethyl- $\alpha$ -naphthylsulfid ist eine gelbe Flüssigkeit, Kp. 151°/0,2 mm,  $n_D^{20}$  1,6624. (Gef. Cl 38,17; S 11,38. Ber. für  $C_{11}H_7Cl_3S$ : Cl 38,32; S 11,55).

*Trichlormethyl- $\beta$ -naphthylsulfid*. Ausgangsmaterial: 34,8 g (0,2 Mol)  $\beta$ -Naphthylmethylsulfid und 42,6 g (0,6 Mol) Chlor. Rohausbeute 31,2 g = 56 % der Theorie (F: 67°–82°). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther schmolz das Trichlormethyl- $\beta$ -naphthylsulfid zwischen 92° und 94° (farblose Nadeln). (Gef. Cl 38,57; S 11,44. Ber. für  $C_{11}H_7Cl_3S$ : Cl 38,32; S 11,55).

Wir sind dem Institutsvorstand, Herrn Professor A. Fredga, für die Überlassung des Arbeitsplatzes und *Jordbrukets Forskningsråd* sowie der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Uppsala für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit zu Dank verpflichtet.

## LITERATUR

1. Senning, A. und Lawesson, S.-O. *Acta Chem. Scand.* **14** (1960) 2230.
2. Kittleson, A. R. *Science* **115** (1952) 84.
3. Aderhold, K. und Fischer, F. *Naturwiss.* **44** (1957) 517.
4. Aderhold, K. *Acta Biol. Med. Germ.* **1** (1958) 455.
5. Fischer, F. und Wacha, O. *J. prakt. Chem.* [4] **12** (1961) 172.
6. Sosnovsky, G. *Chem. Revs.* **58** (1958) 509.
7. Böhme, H. und Gran, H.-J. *Deutsches Patent 875651* (1953); *Chem. Abstr.* **49**, 11862.
8. Truce, W. E., Birum, G. H. und McBee, E. T. *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 3594.
9. Richtzenhain, H. und Alfredsson, B. *Ber.* **86** (1953) 142.
10. Böhme, H. und Gran, H.-J. *Ann.* **581** (1953) 133.
11. Kittleson, A. R. und Yowell, H. L. (Standard Oil Development Co.), US Pat. 2553772 (1951); *Chem. Abstr.* **45**, 7292.
12. Ter Horst, W. P. (Olin Mathieson Chemical Corp.), US Pat. 2696502 (1954); *Chem. Abstr.* **49**, 3463.
13. Prey, V. und Gutschik, E. *Monatsh.* **90** (1959) 551.
14. Prey, V. und Gutschik, E. *Monatsh.* **91** (1960) 794.
15. Zincke, T. und Frohneberg, W. *Ber.* **43** (1910) 837.
16. Zincke, T. und Jörg, P. *Ber.* **43** (1910) 3443.
17. Zincke, T. und Müller, J. *Ber.* **46** (1913) 775.
18. Orwoll, E. F. (Sharples Chemicals Inc.), US Pat. 2668853 (1954); *Chem. Abstr.* **49**, 2496.
19. Egen, R. *Diss.* Erlangen 1951; vgl. Pflieger, R. *Angew. Chem.* **65** (1953) 415.
20. Sanna, G. und Stefano, S. *Gazz. chim. ital.* **72** (1942) 305.
21. Yagupolsky, L. M. und Marenets, M. S. *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* (Engl. Transl.) **24** (1954) 885.
22. Yagupolsky, L. M. und Marenets, M. S. *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* (Engl. Transl.) **26** (1956) 99.
23. Senning, A. und Lawesson, S.-O. *Arkiv Kemi* **17** (1961) 261.
24. Senning, A. und Lawesson, S.-O. *Arkiv Kemi* **17** (1961) 387.
25. Senning, A. und Lawesson, S.-O. *Arkiv Kemi* **17** (1961) 489.
26. Senning, A. und Lawesson, S.-O. *Arkiv Kemi* **18** (1961) 95.
27. Schönberg, A. und Stolpp, T. *Ber.* **63** (1930) 3102.

Eingegangen am 17. Juli 1961.